

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



Fotoânodos 1D-ZnO preparados por métodos híbridos com aplicação em células solares

Daniel Alexandre Martins Siopa

Dissertação
MESTRADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA

2015

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



Fotoânodos 1D-ZnO preparados por métodos híbridos com aplicação em células solares

Daniel Alexandre Martins Siopa

Dissertação

MESTRADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA

Orientadora: Professora Doutora Anabela Gomes Boavida

Coorientador: Professor Doutor Killian Lobato

2015

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à minha orientadora, Professora Doutora Anabela Boavida, por toda a ajuda, paciência e dedicação na realização deste trabalho. Não fosse pela sua presença, este barco não tinha chegado a bom porto.

Pelo apoio incansável e por me ensinar muito, o meu sincero obrigado.

Aye Aye Captain!

Agradeço ao Professor Killian Lobato, pela orientação na montagem e caracterização das células solares de ZnO, em especial com a espectroscopia eletroquímica de impedância.

À Professora Susana Sério, pelo apoio na deposição dos filmes de ZnO por pulverização catódica e pela caracterização ótica UV-Vis das amostras na FCT-UNL.

À Professora Estrela Jorge, por toda a ajuda na caracterização por difração de raios-X, pelas discussões frutíferas sobre o trabalho e pelos momentos de descontração.

À Professora Ana Viana, pelo apoio na caracterização das amostras por microscopia de força atómica.

Ao Professor Jorge Correia, pelo apoio na aquisição e interpretação dos dados de elipsometria.

À Doutora Maria João Brites no LNEG, Érica Fontes e Sara Sequeira por todo o apoio na montagem e caracterização i-V das células solares.

À Professora Filomena Martins Leitão, pela ajuda com o estudo em solução da interação corante/solvente.

Quero deixar um enorme agradecimento à minha colega de laboratório, sub-chefe, eletroquímica *extraordinaire*, Tânia Frade Costa, por toda a ajuda e pelos momentos de boa disposição vividos no laboratório. Gracias Tânia!

Não podia deixar de agradecer aos meus colegas de Estado Sólido, Sofia Mendo e André Alves, pelos momentos inesquecíveis vividos no laboratório, pela companhia ao almoço e por serem muito lindos. Estão perdoados.

À Márcia, Eliana e Skinny, por me deixarem dormir no armário debaixo das escadas. É agradável.

Ao Jonathan, *el conejo*, pelas memórias felizes.

À Patrícia, a minha borboleta, por tudo. ☺

Por fim, quero agradecer à minha família pelo apoio incondicional, em especial às minhas irmãs Marlene e Inês por partilharem pelo menos 50 % do ADN delas comigo.

Obrigado a todos!

Daniel

Resumo

Modificaram-se substratos transparentes condutores de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), através da pulverização catódica reativa de filmes finos de ZnO.

Sintetizou-se, por via eletroquímica, ZnO nanoestruturado na forma de nanopilares (NRs), a partir de uma solução à base de nitrato de zinco, nos substratos modificados, a 70 °C, para aplicação como fotoânodos em células solares. Estudou-se o efeito do potencial de deposição, E_{dep} , na morfologia, estrutura e propriedades óticas dos depósitos.

Efetuararam-se estudos voltamétricos ao sistema, de modo a conhecer o comportamento eletroquímico das espécies eletroactivas em solução e a gama de potencial de deposição, tendo-se concluído que, na gama de potenciais utilizada, o substrato de FTO/ZnO tem uma maior estabilidade que o substrato de FTO não revestido que apresenta a formação de espécies metálicas na sua superfície após polarização catódica.

A técnica de difração de raios-X (XRD) foi utilizada para caracterizar estruturalmente os depósitos obtidos, tendo-se identificado, em todos, uma fase única de ZnO altamente cristalino com estrutura hexagonal compacta de wurtzite.

Caracterizaram-se as amostras morfologicamente, por microscopia eletrónica de varrimento (SEM), tendo-se observado pilares hexagonais nanoestruturados (≈ 40 nm) com elevadas densidades superficiais da ordem dos 150 NRs μm^2 .

Efetuuou-se a caracterização fotoeletroquímica das células de Grätzel (DSCs) montadas com os fotoânodos sensibilizados por um corante de um complexo organometálico de ruténio, N719, em solução etanólica e etanol/água (1:1), através da determinação da curva i-V, resposta espectral e impedância. Com a inclusão de água no banho de sensibilização, obtiveram-se DSCs com o dobro da eficiência.

Elaborou-se um estudo da interação corante/solvente que procurou perceber os fatores que afetam a adsorção do corante N719 à superfície do ZnO.

Palavras-chave: ZnO nanoestruturado, pulverização catódica reativa, eletrodeposição, fotoânodo, células solares sensibilizadas por corante

Abstract

A transparent conductive fluorine tin oxide substrate (FTO) was modified by reactive sputtering of ZnO thin films.

Crystalline ZnO nanorods (NRs) were synthesized, on the modified substrates, via an electrochemical route, from a zinc nitrate solution, at 70 °C. Different deposition potentials, E_{dep} , were applied with the goal of determining their influence on the morphology, structure and optic properties of the electrodeposited ZnO.

Voltammetry studies were undertaken in order to understand the electrochemical behavior of the electroactive species in solution. For the potential range studied, one can conclude that, the FTO/ZnO electrodes are more stable than the FTO substrates which show the formation of metallic species on their surface after cathodic polarization.

For all electrodeposition, a single highly crystalline phase of ZnO with a wurtzite hexagonal compact structure was identified via x-ray diffraction (XRD).

The observed morphology of the samples was that of nanostructured hexagonal pillars ranging about 40 nm, with high surface densities of about 150 NRs μm^2 .

To form working Grätzel solar cells, the ZnO films were sensitized with the commercial N719 dye on ethanol and ethanol/water (1:1) dye baths. The cells were characterized with i-V curves, spectral response and impedance. Through the inclusion of water in the dye bath, DSCs with doubled efficiency were achieved.

A solution study was carried out to determine the factors affecting the adsorption process of N719 onto ZnO surfaces.

Keywords: nanostructured ZnO, reactive sputtering, electrodeposition, photoanode, dye-sensitized solar cell

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract.....	v
Índice	vii
Índice de figuras	ix
Índice de tabelas	xiii
Lista de símbolos e abreviaturas.....	xv
Artigos Publicados.....	xix
Comunicações.....	xix
Enquadramento do trabalho na instituição	xxi
1. Introdução.....	1
1.1. Células Solares de 3 ^a geração.....	2
1.2. Óxidos metálicos semicondutores do tipo <i>n</i>	8
1.3. Eletrodeposição de nanoestruturas 1D	12
2. Parte Experimental	15
2.1. Detalhes experimentais	15
2.1.1. Reagentes	15
2.1.2. Células e elétrodo	15
2.1.3. Procedimentos experimentais	17
2.2. Técnicas Experimentais.....	22
2.2.1. Técnicas de caracterização estrutural: difração de raios-X.....	22
2.2.2. Técnicas de caracterização morfológica: microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varrimento.....	24
2.2.3. Técnicas de caracterização ótica: espectroscopia de UV-Vis e elipsometria	25
2.2.4. Técnicas de caracterização eletroquímica: voltametria cíclica	27

2.2.5. Técnicas de caracterização fotoeletroquímica: curvas i-V, resposta espectral e espectroscopia eletroquímica de impedância	28
3. Preparação de elétrodos por pulverização catódica	35
3.1. Aspetos gerais	35
3.2. Pulverização catódica reativa de ZnO	37
3.2.1. Condições experimentais	37
3.2.2. Resultados Experimentais	38
4. Eletrodeposição de nanoestruturas 1D-ZnO	53
4.1. Aspetos gerais	53
4.2. Efeito do pré-tratamento térmico	57
4.2.1. Condições experimentais	57
4.2.2. Resultados experimentais	57
4.3. Efeito do potencial de deposição	60
4.3.1. Condições experimentais	60
4.3.2. Resultados experimentais	61
4.4. Efeito das condições de pulverização catódica	63
4.4.1. Condições experimentais	63
4.4.2. Resultados experimentais	64
5. Conversão fotoeletroquímica de energia	71
5.1. Aspetos gerais	71
5.2. Montagem e Caracterização de DSCs de ZnO	72
5.2.1. Condições experimentais	72
5.2.2. Resultados experimentais	73
5.3. Interação corante-solvente	79
6. Conclusões e perspectivas futuras	83
7. Estimativa técnico-económica	85
Bibliografia	87
Anexos	95

Índice de figuras

Figura 1: Produção energética mundial por tipo de combustível de 1971 até 2011. <i>Other</i> (Outros) inclui as energias geotermal, solar, eólica e <i>biofuel</i> (Adaptado ³)	1
Figura 2: Fluxo de fotões do espectro AM 1.5 a 1000 W/m ² e a fotocorrente acumulada calculada. <i>Photon flux</i> – Fluxo de fotões; <i>Wavelength</i> – Comprimento de onda; <i>Accumulated photocurrent</i> – Fotocorrente acumulada. (Adaptado de ⁶)	3
Figura 3: Esquematização de uma junção <i>pn</i> simples. (Adaptado de ⁸).....	4
Figura 4: Esquema geral da composição e funcionamento de uma DSC.....	6
Figura 5: Representação esquemática dos níveis de energia das bandas de valência e condução do TiO ₂ e do ZnO e do potencial redox do par I ⁻ /I ₃ ⁻ . (Adaptado de ¹⁸).....	7
Figura 6: DSC composta por um fotoânodo de NRs de ZnO. (Adaptado de ¹⁹)	7
Figura 7: Esquema dos níveis de energia num semiconductor do tipo n. (Adaptado ²⁰)	9
Figura 8: Curvatura das bandas para um semiconductor do tipo n em equilíbrio com um eletrólito na zona de depleção. [Adaptado ²⁰].....	10
Figura 9: Efeito da variação do potencial aplicado (E) nas bandas no interior de um semiconductor do tipo n. a) E > E _{fb} , b) E = E _{fb} , c) E < E _{fb} . [Adaptado ²⁰]	11
Figura 10: Estrutura cristalina de ZnO com uma estrutura do tipo wurtzite ao longo da direção (0001) (a) e da face {1010}. (Adaptado de ²⁸).....	12
Figura 11: Mecanismo de deposição do ZnO a partir de uma solução à base de nitratos. a) A difusão dos iões Zn ²⁺ é significativamente mais lenta que a velocidade de geração dos iões HO ⁻ . b) As velocidades de geração do OH ⁻ e de difusão do Zn ²⁺ são da mesma ordem de grandeza. (Adaptado de ³²)	14
Figura 12: Montagem experimental para os ensaios de eletrodeposição. Célula eletroquímica de parede dupla acoplada a um banho de aquecimento Grant.....	16
Figura 13: Célula eletroquímica utilizada nos estudos voltamétricos.	16
Figura 14: Fotografia de um elétrodo após etapa final de preparação.....	17
Figura 15: Câmara de vácuo da FCT-UNL utilizado na pulverização catódica reativa do ZnO. (Adaptado de ³³)	18
Figura 16: Perfil de potencial aplicado durante a eletrodeposição do ZnO.....	19
Figura 17: Esquema de montagem do sistema de registo da resposta espectral.....	21
Figura 18: Esquema representativo de Lei de Bragg da refração e difração da radiação numa estrutura cristalina. (Adaptado de ³⁴)	23

Figura 19: Esquematização do sinal triangular aplicado durante um ensaio de voltametria cíclica. (Adaptado de ³⁸).....	28
Figura 20: Curva característica de uma célula solar sob iluminação. Adaptado de ⁴⁰	30
Figura 21: Dados de impedância ilustrados por uma representação de Nyquist com os três semicírculos característicos das DSC (1, 2 e 3) e representação de Bode com os três picos de frequência (A, B e C). (Adaptado de ^{45 16}).....	33
Figura 22: Esquema da criação de uma descarga DC luminescente. (Adaptado de ³³)...	35
Figura 23: Processo de ionização em cascata. (Adaptado de ³³)	36
Figura 24: Esquema a nível atômico da pulverização catódica. (Adaptado de ⁴⁷)	36
Figura 25: Imagens de AFM do substrato de FTO nas escalas de 1 μm (a) e 2 μm (b). ...	38
Figura 26: Imagens AFM de FTO/ZnO através da condição A, B e C.	39
Figura 27: Imagens de SEM da superfície do FTO em ampliações de 20,000 \times (a) e 40,000 \times (b).	41
Figura 28: Imagens do perfil de corte das amostras de FTO (a) e FTO/ZnO_A (b).	41
Figura 29: Imagens de SEM do ZnO depositado a 120 W durante 10 min, <i>as-deposited</i> (a) e após tratamento térmico a 300 °C durante 3 h (b).....	42
Figura 30: Difratogramas de FTO e de FTO/ZnO_A <i>as-deposited</i> e após tratamento térmico.	43
Figura 31: Difratogramas das amostras <i>as-deposited</i> de FTO/ZnO produzidas por aplicação das condições A, B e C.....	44
Figura 32: Difratogramas de raios-X das amostras tratadas termicamente de FTO/ZnO produzidas por aplicação das condições A, B e C.....	45
Figura 33: Espectros de UV-Vis das amostras de FTO e FTO/ZnO <i>as-deposited</i> e após tratamento térmico.	46
Figura 34: Representação gráfica da determinação do hiato ótico do ZnO depositado por pulverização catódica sobre FTO. As linhas rectas representam a extrapolação para a determinação do E_g	47
Figura 35: Voltamograma cíclico obtido com um eléctrodo de FTO em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})]^{3-}$ 0.7 mM + Na_2SO_4 1 M a uma velocidade de 50 mV.s^{-1}	49
Figura 36: Voltamograma cíclico de obtido com um eléctrodo de FTO/ZnO A em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})]^{3-}$ 0.7 mM + Na_2SO_4 1 M a uma velocidade de 50 mV.s^{-1}	50
Figura 37: Voltamogramas cíclicos registados a uma velocidade de 60 mV.s^{-1} na região capacitiva de eléctrodos de FTO e FTO/ZnO A e C.	51

Figura 38: Voltamogramas cíclicos para os elétrodo de FTO e FTO/ZnO de área geométrica 1,5 cm ² , em Zn(NO ₃) ₂ 1 mM + KNO ₃ 100 mM a 70 °C. Velocidade de varrimento de 10 mVs ⁻¹ (b) Ampliação dos voltamogramas lineares (varrimentos catódicos) na região de potencial de 0 a -1300 mV vs Ag/AgCl.	53
Figura 39: Imagens de SEM da superfície de elétrodo de FTO/ZnO (a) e FTO (b), após ensaios de voltametria cíclica. Ampliação de 40,000 ×.	55
Figura 40: Difratoograma de raios-X de uma amostra de FTO virgem, FTO/ZnO A e FTO após eletrodeposição em condições experimentais semelhantes.	56
Figura 41: Perfil de aquecimento aplicado aos substratos de FTO revestidos com ZnO por pulverização catódica.	57
Figura 42: Transiente da eletrodeposição por aplicação de -1200 mV vs Ag/AgCl num substrato FTO/ZnO A <i>as-deposited</i> (preto) e num substrato tratado termicamente (vermelho).	58
Figura 43: Eletrodeposição a -1200 mV vs Ag/AgCl sobre uma superfície de FTO/ZnO preparada na condição A, antes e após tratamento térmico.	59
Figura 44: Eletrodeposição a -1300 mV vs Ag/AgCl sobre uma superfície de FTO/ZnO preparada na condição A, antes e após tratamento térmico.	59
Figura 45: Imagens de SEM dos eletrodepósitos de ZnO preparados por aplicação de (A) -1200 mV, (B) -1300 mV e (C) -1450 mV vs Ag/AgCl num substrato de FTO revestido e tratado termicamente.	62
Figura 46: Transientes de eletrodeposição em substratos de FTO ZnO preparados nas condições A, B e C.	65
Figura 47: Eletrodeposição das bases de pulverização catódica preparadas nas condições A, B e C. Distribuição estatística do diâmetro dos nanopilares.	66
Figura 48: Difratoograma de Raios-X das amostras obtidas por eletrodeposição em diferentes substratos de pulverização catódica. Comparação com o FTO.	67
Figura 49: Espectros de UV-Vis das amostras de FTO/ZnO após ED a 1450 mV vs Ref durante 1 h.	68
Figura 50: Representação gráfica da determinação do hiato ótico do FTO e do ZnO eletrodepositado sobre FTO/ZnO. As linhas rectas representam a extrapolação para a determinação do E _g	69
Figura 51: Imagem da molécula do corante N719. (Adaptado de ⁶²).	72
Figura 52: Fotografia das amostras de ZnO imediatamente após sensibilização com N719 em solução etanólica (cima) e em solução EtOH/H ₂ O (baixo).	73

Figura 53: Esquema representativo da arquitetura de montagem de uma DSC.....	74
Figura 54: Curvas características i-V para as DSCs montadas com fotoânodos de ZnO sensibilizados em etanol e etanol/água.....	75
Figura 55: Resposta espectral das amostras de ZnO sensibilizadas em etanol.	77
Figura 56: Resposta espectral das amostras de ZnO sensibilizadas em etanol/água.....	77
Figura 57: Variação do tempo de vida com a voltagem aplicada na DSSC.....	79
Figura 58: Espectros de UV-Vis da série de misturas de solvente 1.....	80
Figura 59: Correlação do parâmetro $\beta_{\text{médio}}$ para as séries de solventes estudadas.....	81
Figura 60: Imagem de SEM do perfil de uma amostra de FTO/ZnO A.....	95
Figura 61: Imagem de SEM do perfil de uma amostra de FTO/ZnO B.....	95
Figura 62: Imagem de SEM do perfil de uma amostra de FTO/ZnO C.....	96
Figura 63: Representação de Nyquist dos dados de impedância da célula ds36 (sensibilizada em EtOH).....	96
Figura 64: Representação de Nyquist dos dados de impedância da célula ds36 (sensibilizada em EtOH).....	97

Índice de tabelas

Tabela 1: Características dos reagentes utilizados no trabalho experimental. ED - Eletrodeposição; EV - Estudos voltamétricos; EIS – Espectroscopia eletroquímica de impedância.....	15
Tabela 2: Resumo das condições experimentais utilizadas nos estudos voltamétricos realizados.....	20
Tabela 3: Condições experimentais de pulverização catódica dos filmes finos de ZnO a partir de um alvo de Zn de pureza 99.99 %.....	37
Tabela 4: Valores da rugosidade RMS obtidos AFM para o FTO e para os substratos modificados FTO/ZnO.	40
Tabela 5: Resumo das espessuras determinadas por SEM dos filmes finos de FTO e ZnO.....	42
Tabela 6: Parâmetros elipsométricos obtidos assumindo filme sobre substrato de FTO.	48
Tabela 7: Parâmetros elipsométricos obtidos assumindo filme sobre substrato afetado pelas condições de deposição.	48
Tabela 8: Valores dos potenciais padrão de redução para as reações selecionadas.	54
Tabela 9: Carga de eletrodeposição e propriedades morfológicas dos depósitos obtidos em substratos as deposited e tratados termicamente.	60
Tabela 10: Resumo das condições experimentais de eletrodeposição.	60
Tabela 11: Valores de diâmetro médio e densidade superficial para os eletrodepósitos obtidos por aplicação dos perfis A, B e C.	63
Tabela 12: Resumo das condições experimentais de pulverização catódica.....	63
Tabela 13: Resumo dos parâmetros de célula Voc, Isc FF e eficiência determinados através das curvas i-V apresentadas na figura 54.	76
Tabela 14: Série de solventes e misturas de solventes utilizadas para estudar a inclusão da água no banho de sensibilização.....	80
Tabela 15. Preços dos reagentes usados no trabalho e custos inerentes ao trabalho realizado.....	85
Tabela 16. Custo (c / IVA) associado à preparação e análise das amostras por SEM (aquisição de serviços ao exterior).	85
Tabela 17. Custo (c / IVA) associado à técnica de DRX com equipamento da FCUL/ centros de investigação (custos com consumíveis).	86

Lista de símbolos e abreviaturas

Símbolos

d_{hkl} – distância interplanar

E_{dep} – Potencial de deposição

E_F – Energia do nível de Fermi

E_{fb} – Potencial de bandas planas (do inglês *flatband potential*)

E_g – Energia do hiato ótico

E_{inicial} – Potencial inicial de varrimento

E_{final} – Potencial final de varrimento

$E_{\text{inversão sentido}}$ – Potencial de inversão do sentido do varrimento

E_{redox} – Potencial redox do eletrólito

f – Frequência

i – densidade de corrente

I_{sc} – Corrente de curto-circuito (do inglês *short circuit current*)

n – Ordem de difração

η – Eficiência

θ – Ângulo de incidência ou ângulo de Bragg

T – Temperatura

t_{dep} – tempo de deposição

v – Velocidade de varrimento

V – Voltagem ou tensão

V_{oc} – tensão em circuito aberto (do inglês *open circuit voltage*)

λ – Comprimento de onda da radiação incidente

Abreviaturas

AFM – Microscopia de Força Atômica (do inglês *atomic force microscopy*)

CE – Contra-elétrodo

DSC – Célula solar sensibilizada com corante (do inglês *dye-sensitized solar cell*)

ED – Eletrodeposição

EIS – espectroscopia eletroquímica de impedância (do inglês *electrochemical impedance spectroscopy*)

ER – Elétrodo de referência

ET – Elétrodo de trabalho

EV – Estudos voltamétricos

FTO – Óxido de estanho dopado com flúor (do inglês *fluorine doped tin oxide*)

HOMO – Orbital molecular ocupada de maior energia (do inglês *highest occupied molecular orbital*)

IPCE – Eficiência de conversão de fótons incidentes em corrente (do inglês *incident photon to current conversion efficiency*)

JCPDS – *Joint Committe on Powder Diffraction Standards*

LUMO – Orbital molecular desocupada de menor energia (do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*)

MOVD – do inglês *metal-organic vapour deposition*

N719 – Nome comercial do corante *Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II)*

NRs – Nanopilares (do inglês *nanorods*)

PLD – Deposição por laser pulsado (do inglês *pulsed laser deposition*)

PVD – Deposição física de vapor (do inglês *physical vapor deposition*)

SEM – Microscopia Eletrônica de Varrimento (do inglês *Scanning Electron Microscopy*)

SHE – do inglês *standard hydrogen electrode*

XRD – Difração de raios-X (do inglês *X-ray Diffraction*)

Artigos Publicados

⇒ M. Wadowska, T. Frade, D. Siopa, K. Lobato, A. Gomes, ***“ZnO Nanostructured Films Electrodeposited at Room Temperature”***, *ECS Electrochem. Lett.* Vol. 2 (2013) pp. D40-D42

⇒ D. Siopa, A. Gomes, ***“Nucleation and Growth of ZnO Nanorod Arrays onto Flexible Substrates”***, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 160 (2013) pp. D476-D484

Comunicações

⇒ Participação na ***5th International Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics (HOPV13)***, 2013, Sevilha 5 a 8 de Maio, com a comunicação em poster ***“Nanostructured electrodeposited ZnO films on ITO for dye-solar Cells prepared via 2-steps: Comparison between electrodeposited and sputtered seed layers”***.

⇒ Participação no ***19th Meeting of the Portuguese Electrochemical Society and XVI Iberic Meeting of Electrochemistry***, 2014, Aveiro 30 de Junho a 2 de Julho, com a comunicação em poster ***“Nanostructured zinc oxide electrodeposition onto modified transparent substrates”*** e a comunicação oral ***“Dye-sensitized solar cells based on ZnO nanostructured photoanodes”***.

Enquadramento do trabalho na instituição

O presente trabalho foi desenvolvido em duas partes, no Grupo de Química do Estado Sólido (SSC) do Centro de Bioquímica (CQB) e no Centro de Sistemas de Energias Sustentáveis da Universidade de Lisboa (SESUL), ambos da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL).

Numa primeira fase, e de um modo sucinto, este projeto teve como objetivo explorar os desafios tecnológicos atualmente rodeiam a produção de células solares sensibilizadas por corante, utilizando um material que apresenta grande potencialidade, o ZnO, mas que necessita de investimento em investigação para aprofundar os conhecimentos sobre os seus mecanismos de síntese e o seu papel como material de aplicação em conversão energética.

Para além da grande componente de síntese e caracterização do ZnO, a colaboração com um grupo de investigação, o SESUL, teve um papel enriquecedor e muito importante no objetivo de qualquer trabalho no âmbito da Química Tecnológica: estudar e caracterizar (investigar) uma aplicação tecnológica, neste caso, permitiu-nos montar e caracterizar células solares contendo os materiais de ZnO preparados ao longo do trabalho.

Embora o trabalho tenha sido realizado na FCUL, permitiu-me contactar e aprender com diferentes grupos de trabalho com metodologias distintas em diferentes ambientes de investigação.

A contribuição deste trabalho e o contacto com diferentes grupos dentro e fora da FCUL contribuiu enormemente para o meu crescimento e maturidade como Química Tecnológico, tendo sido o ambiente perfeito para desenvolver as minhas capacidades de análise e resolução de problemas.

1. Introdução

A atual necessidade de produção de uma maior quantidade de energia para satisfazer a crescente exigência global, devido a um aumento da população global e da modernização¹, atinge os cerca de 10 TeraWatts anuais².

Nas últimas décadas, a procura global por energia tem aumentado drasticamente, havendo relatórios recentes que sugerem que o consumo energético mais que duplicou desde 1971³ e que esta tendência de rápido crescimento provavelmente pouco vai mudar.

No entanto, tal como era o caso nos anos 70, a produção desta energia é ainda dominada pelos combustíveis fósseis: carvão, petróleo e gás natural (Fig. 1). Valores publicados pela *International Energy Agency* revelam que em 1971, 75 % da energia elétrica era produzida a partir de combustíveis fósseis, e que em 2011 este valor diminuiu para 68 %, com um aumento significativo da energia nuclear e da contribuição das energias renováveis em mais de 3 %³.

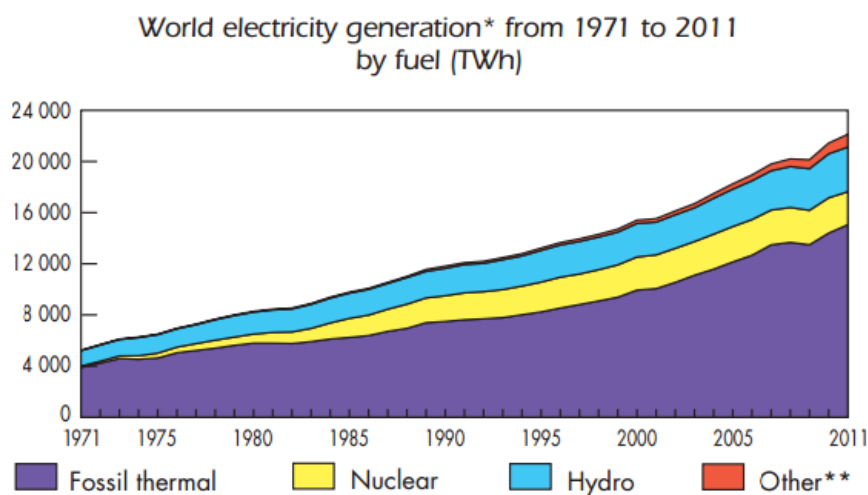


Figura 1: Produção energética mundial por tipo de combustível de 1971 até 2011. *Other* (Outros) inclui as energias geotermal, solar, eólica e *biofuel* (Adaptado³)

Ainda assim, associado ao grande consumo dos combustíveis fósseis está a poluição atmosférica, devido à emissão de gases para a atmosfera como o dióxido de

carbono, óxidos de azoto e óxidos de enxofre (CO_2 , NO_x e SO_x) e aos riscos que estes poluentes representam para a saúde pública, bem como a sua contribuição negativa para as alterações climáticas⁴. Os combustíveis fósseis são também um recurso finito que acabarão por esgotar-se eventualmente.

A energia solar destaca-se dentre as energias renováveis, eólica, geotérmica, hídrica, devido ao seu potencial pois o sol disponibiliza energia suficiente para suprir as necessidades energéticas de todo o planeta durante um ano em cerca de 90 minutos⁵.

De modo a continuar a satisfazer a procura global de energia sem prejudicar significativamente o ambiente, tecnologias de baixa ou nula libertação de CO_2 , com baixo custo de produção, têm que continuar a ser investigadas.

Estas soluções têm que ser então implementadas e isto não só requer a produção de tais sistemas mas também a vontade de os produzir: esta é normalmente mais significativamente afetada por fatores económicos.

1.1. Células Solares de 3ª geração

Utilizar diretamente a luz do sol que incide na Terra na produção de energia parece ser um método atrativo, já que o sol é uma fonte de energia de muito longa duração. No entanto esta energia é dispersa por uma enorme área, e a potência real disponível é à volta de algumas centenas de Watts/m^2 .

A distribuição espectral da radiação solar que atinge a superfície terrestre depende dos efeitos que esta sofre ao atravessar a atmosfera, principalmente devido à presença de vapor de água, oxigénio, dióxido de carbono e azoto. De modo a poder comparar células solares testadas em diferentes partes do mundo, convencionou-se que o padrão de medida da sua eficiência corresponde a uma irradiação normalizada de 1000 W/m^2 , temperatura ambiente de 25°C e uma distribuição da radiação segundo o espectro AM 1.5⁶ (Fig.2).

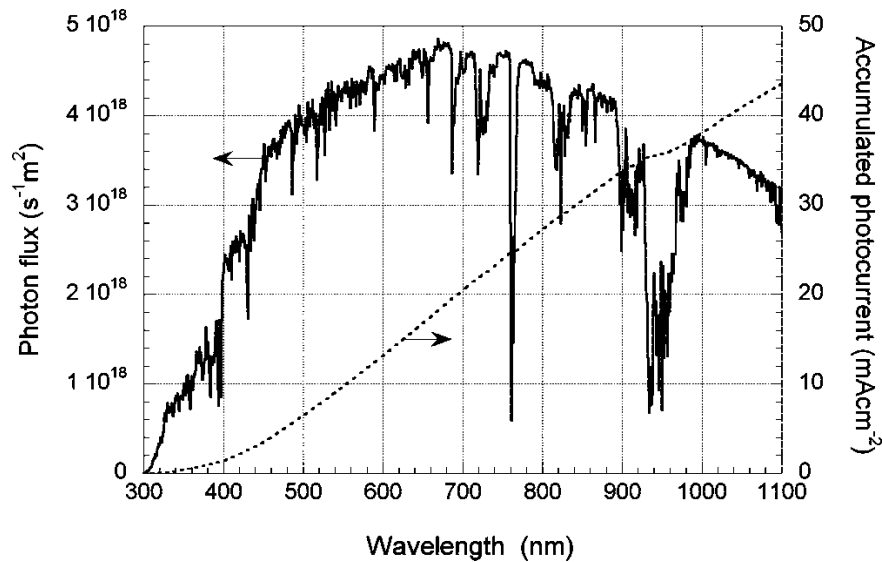


Figura 2: Fluxo de fótons do espectro AM 1.5 a 1000 W/m² e a fotocorrente acumulada calculada. *Photon flux* – Fluxo de fótons; *Wavelength* – Comprimento de onda; *Accumulated photocurrent* – Fotocorrente acumulada. (Adaptado de⁶)

A conversão de energia solar em energia elétrica por um dispositivo solar, ou junção *pn* simples, ocorre quando a energia dos fótons incidentes é igual ou superior à energia do hiato ótico do material semiconductor.

Uma junção *pn* simples (Fig. 3) é definida no contacto entre dois materiais semicondutores do tipo *n* e *p*. O material do tipo *n* contém portadores de carga negativos livres (elétrões) e o material do tipo *p* contém portadores de carga positivos livres (buracos).

Quando as duas regiões entram em contacto, estabelece-se na junção uma zona de depleção e forma-se uma diferença de potencial, ocorrendo um fluxo de elétrões - os portadores de carga de cada material devem fluir através da junção devido ao gradiente de concentração. A incidência de radiação solar com energia igual ou superior ao hiato ótico destes materiais promove elétrões para a banda de condução, permitindo estabelecer uma diferença de potencial e, conseqüentemente, uma corrente elétrica. Este é o princípio básico de funcionamento de um dispositivo solar simples⁷.

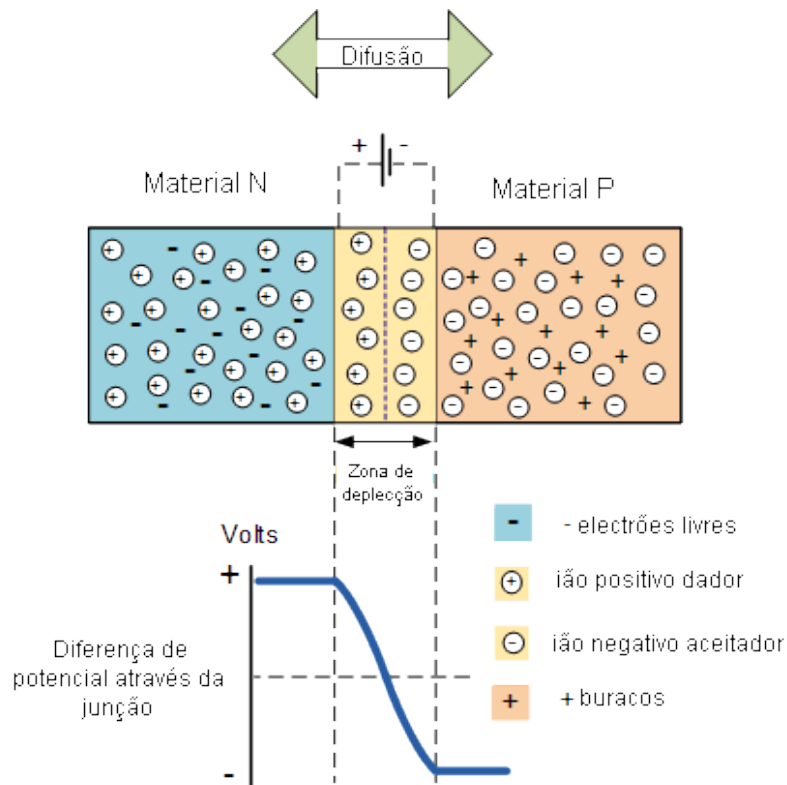


Figura 3: Esquematização de uma junção pn simples. (Adaptado de⁸)

Analisando o espectro da figura 2, podemos concluir que a emissão de fótons ocorre maioritariamente a partir dos 400 nm (região do visível e infravermelho), que equivale a uma energia de 1.1 eV. De modo a maximizar a energia solar absorvida pelo dispositivo, o hiato ótico deve ser superior a este valor. No entanto, quando o valor do hiato ótico é muito baixo, as perdas energéticas sob a forma de calor aumentam significativamente. É necessário, portanto, um equilíbrio entre a espessura do semicondutor e o seu hiato ótico.

Em 1961, Schockly e Queisser, estabeleceram, com base em cálculos termodinâmicos, o máximo teórico para a eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica por uma junção pn simples é 30 %. Este limite é devido às perdas energéticas previstas pelo modelo: energia sob a forma de calor e a energia dos fótons de elevado comprimento de onda que atravessam a amostra sem serem absorvidos.

Desde que a primeira célula solar foi produzida nos anos 50 até agora, foi criado um vasto leque de possibilidades para criar dispositivos que permitam a conversão da energia solar em eletricidade e o desenvolvimento deste tipo de energia tem sido motivado pela procura por baixos custos de produção e alta durabilidade dos painéis solares. Assim, à medida que a consciencialização para as questões ambientais aumenta,

a investigação em energias solares para produção global de eletricidade aumenta também⁹.

Atualmente, as tecnologias solares podem dividir-se em três categorias ou gerações principais: primeira, segunda e terceira¹⁰.

As células solares de 1ª geração são construídas a partir de de silício mono ou policristalino na forma de bolachas (*waffers*). Através da dopagem de diferentes zonas do material, é criada uma junção *pn* que apresenta fotoatividade. Atualmente são produzidos módulos com eficiências até aos 14%¹¹ e em laboratório foram reportados valores até 25%¹². Uma das maiores desvantagens deste tipo de células é o seu baixo coeficiente de absorção, o que significa que são necessárias bolachas de silício de espessura elevada. Estas bolachas têm um custo energético de produção elevado, o que significa que existe um custo monetário de produção inerente à produção de células de 1ª geração. Atualmente as células de 1ª geração compõem cerca de 85% do mercado da energia solar¹³.

As células de 2ª geração surgiram da necessidade de reduzir os custos da tecnologia solar através da diminuição da espessura dos filmes semicondutores¹. Estas células são compostas por filmes finos de diversos materiais como CdTe/CdS, GaAs, CuIn(Ga)Se₂ e Si^{9 11}. As eficiências recorde deste tipo de células vão até aos 29% utilizando filmes finos de GaAs¹². No entanto, todas as células de 2ª geração têm problemas devido à utilização de precursores de síntese de toxicidade elevada ou de baixa abundância que frequentemente requerem técnicas de elevado custo para a sua produção. Tudo isto leva ao aumento do custo de produção e das preocupações ambientais se forem produzidas em grande escala.

Geralmente, as células de 3ª geração têm como objetivo contornar o limite de Shockly-Queisser, mantendo um baixo custo de produção¹¹. Uma das principais desvantagens das células solares convencionais é o facto de nem toda a energia solar incidente ser convertida, dependendo principalmente do comprimento de onda. Neste contexto, surgiram as células sensibilizadas por corante (DSCs – *Dye Sensitized Solar Cells*), dispositivos solares construídos com materiais semicondutores de muito menor custo que o tradicional Si. A primeira DSC de alta eficiência é acreditada a Gratzel e O'Reagan em 1991¹⁴, utilizando um filme de dióxido de titânio (TiO₂) mesoporoso e de elevada área superficial, apresentando uma eficiência de 7.1%.

As principais aplicações desta tecnologia são em parceria com outras indústrias, de maneira a produzir materiais de construção com DSCs integradas, tal como painéis metálicos de telhado e janelas – estes materiais são atraentes pois podem diminuir o consumo energético dos edifícios. Em termos das condições do mundo real, tem sido notado que as DSCs apresentam a sua melhor performance perto da temperatura ambiente normal e também tendem a apresentar melhor resposta em condições de pouca quantidade de luz e uma melhor resposta a baixos ângulos de incidência¹⁵.

As DSCs são dispositivos fotoelectroquímicos compostos por variações da estrutura representada na figura 4. O fotoânodo é composto por um filme de um óxido metálico semiconductor de elevada área superficial, suportado num substrato de vidro revestido de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) transparente. Nestas células, um corante de sensibilização é adsorvido na superfície do material semiconductor.

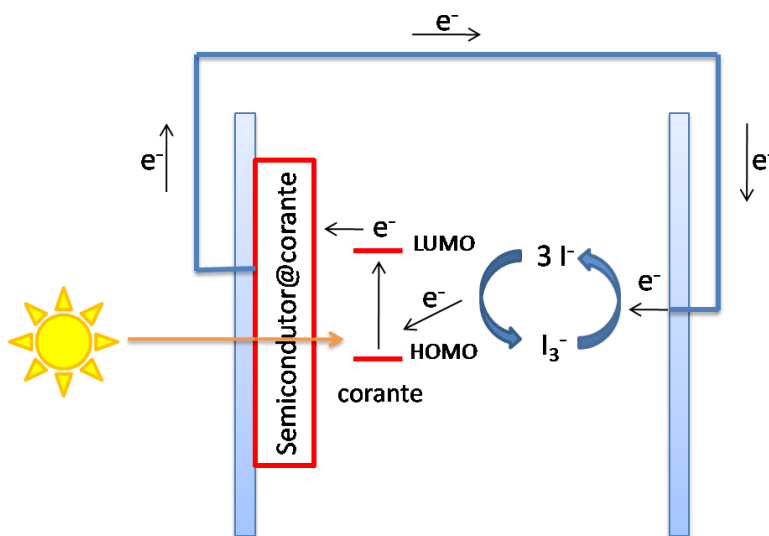


Figura 4: Esquema geral da composição e funcionamento de uma DSC.

A separação entre a *HOMO* (*highest occupied molecular orbital*) e a *LUMO* (*lowest unoccupied molecular orbital*) do corante é tal que permite a absorção da luz visível (400 – 700 nm) – um fóton de energia suficiente promove um eletrão a um estado excitado, de onde ele é rapidamente injetado na banda de condução do semiconductor¹⁶. O eletrão é difundido através da rede cristalina até ser extraído pelo substrato condutor de FTO. O estado fundamental do corante é regenerado pela doação eletrónica da oxidação dos iões iodeto a iões triiodeto. No passo final, os iões triiodeto

são transportados por difusão até ao eléctrodo secundário, que é composto por um substrato de FTO revestido de platina. A platina catalisa a reacção de redução dos iões triiodeto a iões iodeto¹⁷ e o processo volta a ser repetido ciclicamente (Fig. 5).

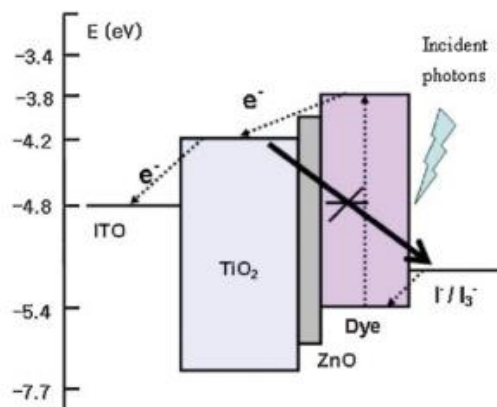
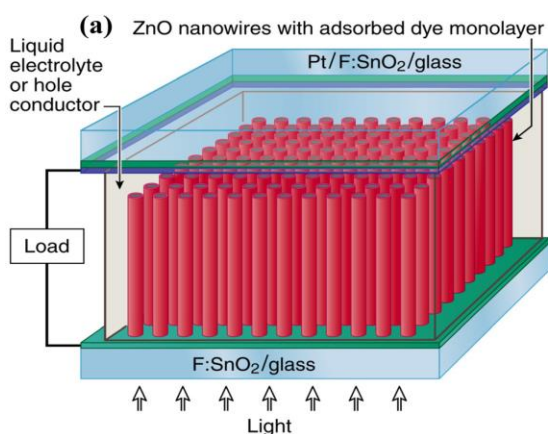


Figura 5: Representação esquemática dos níveis de energia das bandas de valência e condução do TiO_2 e do ZnO e do potencial redox do par I^-/I_3^- . (Adaptado de¹⁸)

O fotoânodo das DSC é um dos elementos mais estudados, já que a área disponível na sua superfície e a eficiência de injeção dos eletrões por parte do corante são um passo determinante e limitante para a eficiência das células.

Recentemente, alternativas mais baratas e versáteis ao normalmente utilizado TiO_2 como o ZnO na forma de nanopilares ou *nanorods* (NRs), estão a ser estudadas.



A facilidade de síntese do ZnO em diversas nanoestruturas 1D como os NRs permite a arquitetura de novos fotoânodos de elevada área superficial para DSCs de alta eficiência (Fig. 6).

Figura 6: DSC composta por um fotoânodo de NRs de ZnO . (Adaptado de¹⁹)

1.2. Óxidos metálicos semicondutores do tipo n

As propriedades de um elétron semicondutor, e as suas diferenças em relação a elétrons metálicos, podem ser melhor compreendidas analisando a sua estrutura eletrônica, que é tipicamente discutida em termos de bandas energéticas, que são compostas pelas orbitais atômicas dos átomos/íons individuais (uma extensão do conceito de orbitais moleculares para sólidos cristalinos – teoria de bandas)²⁰.

As bandas de maior interesse são a banda de valência e a banda de condução. A diferença de energia entre estas bandas, o hiato ótico (E_g), define as propriedades do material (condutor, semicondutor e isolante).

A condutividade de um material sólido cristalino, isto é, o movimento de elétrons através do material, requer que os elétrons ocupem orbitais parcialmente ocupadas, o que é realizado por ocupação da banda de condução. Para os metais, as bandas estão sobrepostas e banda de condução é facilmente ocupada.

Para os semicondutores, o hiato ótico é pequeno e permite que os elétrons sejam promovidos à banda de condução por excitação térmica ou fotoquímica. A promoção de elétrons deixa um buraco carregado positivamente na banda de valência. Ambos (elétrons e buracos) atuam como transportadores de carga no semicondutor. Numa solução de um eletrólito, os íons dissolvidos atuam como transportadores de carga²¹.

Um outro método para gerar transportadores de carga em semicondutores é a dopagem. Resumidamente, trata-se da introdução de elementos em interstícios da rede, assim inserindo níveis eletrônicos ocupados no hiato ótico, permitindo uma fácil promoção de elétrons desses níveis para a banda de condução (tipo n) ou níveis desocupados, permitindo uma fácil promoção de elétrons da banda de valência para esses níveis (tipo p).

O óxido de zinco, ZnO, é um material semicondutor que apresenta um carácter tipo n não intencional, geralmente atribuído a defeitos nativos do material como lacunas de oxigénio (a condutividade do ZnO varia inversamente com a pressão parcial de oxigénio)²². Isto significa que existem níveis ocupados no hiato que permitem uma fácil promoção de elétrons para a banda de condução, sendo estes os transportadores de carga majoritários neste tipo de semicondutores (Fig. 7).

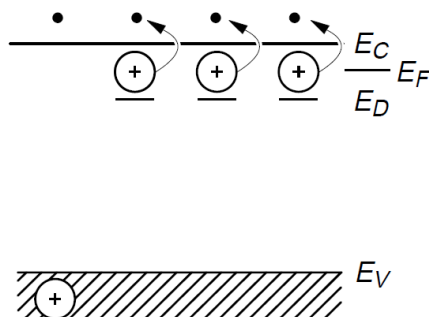


Figura 7: Esquema dos níveis de energia num semicondutor do tipo n. (Adaptado²⁰)

Um outro conceito importante é o do nível de Fermi (E_F), definido como o nível de energia no qual a probabilidade de ocupação por um eletrão é $\frac{1}{2}$. No caso de um semicondutor do tipo n , o nível de Fermi deverá encontrar-se logo abaixo da banda de condução.

Agora considerando aquilo que acontece numa interface entre um elétrodo semicondutor e um eletrólito. De maneira a que as duas fases estejam em equilíbrio, o nível de Fermi do semicondutor tem que igualar o potencial redox (E_{redox}) do eletrólito (equilíbrio do potencial eletroquímico das duas fases).

Este equilíbrio é atingido através de um movimento de carga entre o semicondutor e a solução. O excesso de carga no semicondutor não se situa à superfície como no metal, mas estende-se para o interior do material numa distância significativa ($100 - 10.000 \text{ \AA}$). Esta região de separação de carga tem um campo elétrico associado e junta-se à dupla camada elétrodo/eletrólito nas considerações interfaciais.

Para um semicondutor do tipo n , o nível de Fermi é tipicamente mais elevado que o potencial redox do eletrólito, logo eletrões são transferidos do elétrodo para a solução, gerando uma carga positiva associada com a *região de separação de carga*, que se reflete numa curvatura ascendente das bandas. Uma vez que a maioria dos transportadores maioritários foi removida, esta região é também chamada zona de depleção (*depletion region*) (Fig. 8).

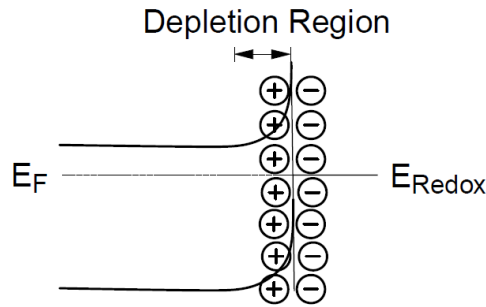


Figura 8: Curvatura das bandas para um semicondutor do tipo n em equilíbrio com um eletrólito na zona de depleção. [Adaptado²⁰]

A variação da energia das bandas, do interior do semicondutor para a interface e a direção da curvatura das bandas é função do potencial aplicado (voltagem/tensão aplicada). Há três situações a ser consideradas²³ (Fig. 9):

- a) A um determinado potencial, o nível de Fermi iguala o potencial redox do eletrólito. Não há transferência de carga nem curvatura das bandas. Este potencial é referido como *flatband potencial*, E_{fb} .
- b) Zonas de depleção surgem a potenciais mais positivos que o E_{fb} , para semicondutores tipo n .
- c) A potenciais mais negativos que o E_{fb} para semicondutores do tipo n , há agora um excesso de transportadores de carga majoritários nesta região que é agora chamada zona de acumulação.

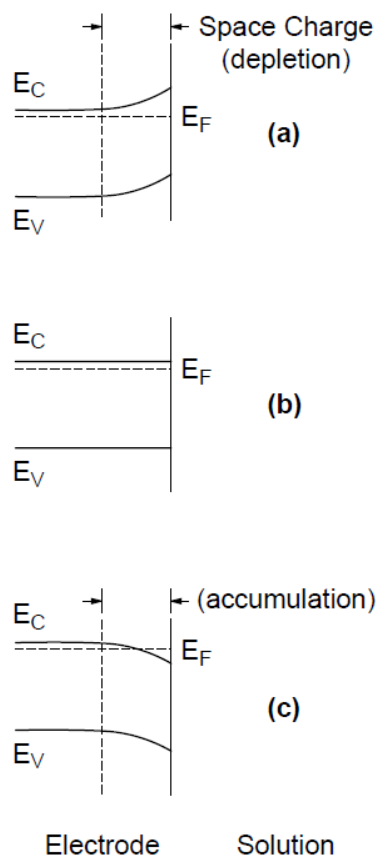


Figura 9: Efeito da variação do potencial aplicado (E) nas bandas no interior de um semiconductor do tipo n. a) $E > E_{fb}$, b) $E = E_{fb}$, c) $E < E_{fb}$. [Adaptado²⁰]

As capacidades de transferência de carga de um eletrodo semiconductor dependem se existe uma zona de acumulação ou depleção de carga. Se há uma zona de acumulação, o comportamento é similar aquele de um eletrodo metálico, já que existe um excesso dos transportadores maioritários de carga disponíveis para transferência de carga. Em oposição, se existir uma zona de depleção, há poucos transportadores maioritários disponíveis para transferência e as reações de transferência de elétrons ocorrem muito lentamente²⁴.

No entanto, se o eletrodo for exposto a radiação de suficiente energia, elétrons podem ser promovidos à banda de condução. Se este processo ocorrer no interior do semiconductor, recombinação do elétron excitado com o buraco que gerou ocorre, com a libertação de calor. Porém, se ocorrer na região de separação de carga, o campo elétrico causa separação de carga. Para um semiconductor do tipo n a potenciais positivos, a curvatura das bandas é ascendente na interface, logo os elétrons movem-se para o interior do semiconductor e os buracos gerados para a interface. O buraco (falta de um elétron) é uma espécie que pode extrair um elétron de uma espécie em solução

(oxidação da espécie em solução), ou seja, o semicondutor do tipo n atua como um fotoânodo.

1.3. Eletrodeposição de nanoestruturas 1D

O fabrico de filmes finos de óxidos metálicos tem atraído considerável atenção em vista das suas excelentes propriedades elétricas e óticas^{25 26}. De entre os vários óxidos metálicos semicondutores, o ZnO apresenta elevado potencial para aplicações de energia solar.

O ZnO é um material semicondutor com um hiato ótico direto de 3.4 eV e uma elevada *binding exciton energy* de 60 meV à temperatura ambiente^{26 27} (Fig. 10). Tem sido demonstrado o seu enorme leque de aplicações nas áreas de eletrónica, optoelectrónica, dispositivos eletroquímicos (lasers, díodos luminosos, sensores de alta performance e células solares).

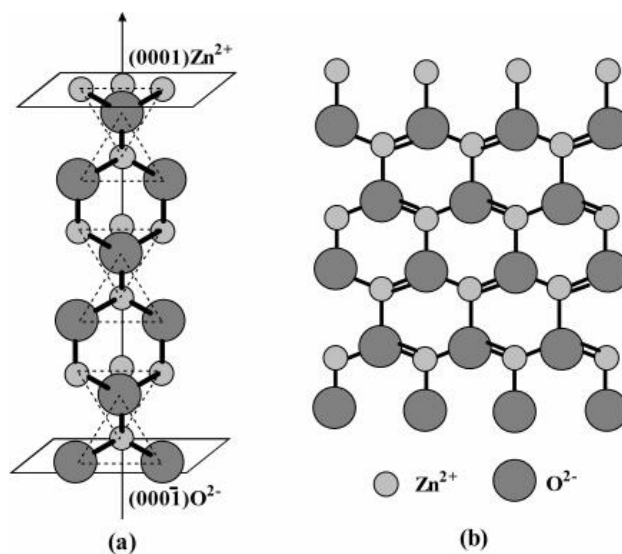


Figura 10: Estrutura cristalina de ZnO com uma estrutura do tipo wurtzite ao longo da direção (0001) (a) e da face {1010}. (Adaptado de²⁸)

Em particular, as nanoestruturas unidimensionais (1D) de ZnO, sintetizadas por uma grande variedade de técnicas como *metal-organic vapour deposition* (MOVD), *physical vapour deposition* (PVD), *pulsed laser deposition* (PLD), *sputtering* e métodos químicos em solução como a eletrodeposição²⁶.

A técnica de eletrodeposição tem sido muito utilizada na preparação de nano e micro estruturas semicondutoras²⁹, como o ZnO, para aplicações fotovoltaicas devido ao seu baixo custo e versatilidade³⁰. A possibilidade de crescimento de variadas morfologias a temperaturas abaixo do ponto de ebulição da água (< 100 °C), com alta cristalinidade, tem um grande valor industrial pois permite obter novos materiais com boas características.

As características dos materiais são influenciadas por um número de parâmetros: tipo de sinal aplicado, natureza dos elétrodos, composição do eletrólito e temperatura.

O controlo do sinal contínuo aplicado pode ser potenciostático, em que é aplicado um potencial de deposição, E_{dep} , contínuo ao eléctrodo de trabalho (FTO revestido), ou galvanostático, em que é aplicada uma corrente contínua ao ET.

O controlo potenciostático permite estabelecer uma *driving force* (energia) constante para a redução das espécies em solução e a corrente (velocidade) é medida. O controlo galvanostático permite estabelecer uma corrente constante, ou seja, uma cinética de reacção constante, enquanto o potencial é variado e medido.

A natureza dos elétrodos é um parâmetro muito importante. Neste caso a utilização de um substrato de vidro revestido por uma camada condutora de óxido de estanho (FTO) deve-se não só ao facto de ser necessária transparência para aplicação dos substratos em células solares mas também devido à própria natureza da eletrodeposição em semicondutores apresentar uma cinética adequada ao crescimento controlado de nanoestruturas, comparativamente a substratos metálicos. O substrato de vidro FTO transparente *TEC15* é o mais utilizado na preparação de células solares do tipo DSC devido à sua baixa resistividade (12 – 14 Ω) e o mais adequado para o crescimento eletroquímico de nanoestruturas 1D, sendo estas as razões principais para a sua utilização.

No que toca ao crescimento controlado que nanoestruturas 1D, o uso de *seed layers* permite a formação de pontos de nucleação para um crescimento mais organizado destas nanoestruturas e podem ser depositadas por técnicas desde a eletrodeposição à pulverização catódica³¹.

A composição, concentração e pH do eletrólito são fatores que influenciam o mecanismo de deposição. A utilização de um eletrólito de suporte como o nitrato de sódio, KNO_3 , numa concentração 100 vezes mais alta que a do nitrato de zinco,

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, tem dois objetivos: diminuir o efeito negativo do transporte de massa por migração (os íons nitrato carregados negativamente são atraídas pelo ânodo por forças eletrostáticas) e contribuir para a formação de nanopilares de baixo diâmetro, segundo o processo descrito na Fig. 11³².

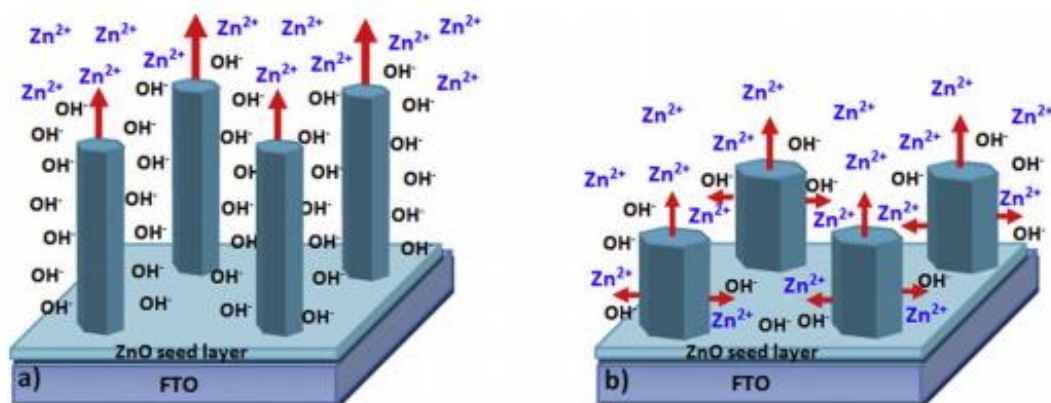


Figura 11: Mecanismo de deposição do ZnO a partir de uma solução à base de nitratos. a) A difusão dos íons Zn^{2+} é significativamente mais lenta que a velocidade de geração dos íons OH^- . b) As velocidades de geração do OH^- e de difusão do Zn^{2+} são da mesma ordem de grandeza. (Adaptado de³²)

O mecanismo proposto sugere que a grande quantidade de hidróxido (vindo da redução da grande quantidade de nitrato) bloqueia as faces laterais dos nanopilares durante o crescimento, sendo que o passo determinante do processo é a difusão dos íons zinco para o topo dos nanopilares. O resultado final é o crescimento axial dos nanopilares sem mudanças significativas no diâmetro com o tempo.

A sinergia de todos estes fatores resulta na maximização da área superficial do depósito, através do crescimento de um grande número de nanopilares com baixo diâmetro, numa área geométrica relativamente baixa. Esta condição é muito importante para a aplicação deste tipo de materiais em células solares sensibilizadas por corantes (Fig. 6), em que a elevada área superficial disponível para a adsorção do corante é um fator determinante para a obtenção de elevadas eficiências de conversão energética.

2. Parte Experimental

2.1. Detalhes experimentais

2.1.1. Reagentes

Na tabela 1 encontra-se resumida a informação relativa aos reagentes utilizados no decorrer dos ensaios experimentais.

Tabela 1: Características dos reagentes utilizados no trabalho experimental. ED - Eletrodeposição; EV - Estudos voltamétricos; EIS – Espectroscopia eletroquímica de impedância.

Reagente	Fórmula molecular	Marca	Pureza (%)	Massa molar (g.mol ⁻¹)	Perigos e precauções	Utilização
Nitrato de zinco hexahidratado	Zn(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	Sigma Aldrich [®]	98	297.48	H: 272-302-315-319-335 P: 220-261-305+351+338	ED; EV
Nitrato de potássio	KNO ₃	Merck [®]	99 (p.a.)	101.11	H272 P: 210-221	ED; EV; EIS
Ferricianeto de potássio	K ₃ [Fe(CN) ₆]	Merck [®]	p.a.	329.26	-	EV
N719 (Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II))	C ₅₈ H ₈₆ N ₈ O ₈ RuS ₂	DyeSol [®]	≥90	1188.55	H: 334 P: 261-342 + 311	Corante

2.1.2. Células e eletrodos

Nos ensaios de eletrodeposição utilizou-se uma célula de parede dupla (Fig. 12) ligado a um banho de aquecimento *Grant* e nos estudos voltamétricos uma célula de dois compartimentos com um capilar de *Luggin*, ambas de três eletrodos (Figura 13).



Figura 12: Montagem experimental para os ensaios de eletrodeposição. Célula eletroquímica de parede dupla acoplada a um banho de aquecimento Grant.



Figura 13: Célula eletroquímica utilizada nos estudos voltamétricos.

Os elétrodos de trabalho utilizados nas diversas experiências foram substratos de vidro condutor cobertos com óxido de estanho dopado com flúor, FTO, de dimensões 15×35 mm (TEC15). A modificação destes substratos é descrita no capítulo 3.

Foram utilizadas barras de grafite de elevada área superficial como elétrodos secundários e um eléctrodo de Ag/AgCl sat (0.25 V vs SHE) como referência para todas as experiências.

De maneira a eliminar a presença de impurezas na superfície dos substratos, uma vez que podem influenciar os processos que ocorrem à superfície, procedeu-se à sua limpeza com água millipore, etanol e acetona, sob ultrassons.

A preparação dos elétrodos consistiu no estabelecimento de um contacto entre a superfície condutora do eléctrodo de FTO e um fio de cobre através de uma resina *epoxy* de prata condutora (Fig. 14). Esta interface é seca ao ar durante cerca de 1 h e tratada termicamente durante 15 min a 90 °C para otimizar a condutibilidade da junção.



Figura 14: Fotografia de um eléctrodo após etapa final de preparação.

A delimitação da área ativa para os diferentes ensaios foi feita com *Kapton tape*, uma fita isoladora que também protege a área de contacto eléctrico do contacto com a solução no decorrer dos ensaios.

2.1.3. Procedimentos experimentais

Para a concretização deste trabalho foram preparados eléctrodos da seguinte maneira:

- Foram preparados revestimentos de ZnO por pulverização catódica reativa de três tipos (A, B e C);
- As diferentes bases produzidas foram utilizadas como substratos para a eletrodeposição da nanoestruturas 1D de ZnO sob diversas condições;
- Os eléctrodos que apresentaram as melhores características foram utilizados na montagem e caracterização de células solares sensibilizadas com corante.

2.1.3.1. Pulverização catódica reativa (*sputtering* reativo)

A pulverização catódica reativa foi realizada num sistema existente no Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa.

Na Figura 15, encontra-se o sistema de vácuo onde se realizaram as deposições, estando no seu interior o cátodo e o suporte para os substratos.



Figura 15: Câmara de vácuo da FCT-UNL utilizado na pulverização catódica reativa do ZnO. (Adaptado de³³)

O primeiro passo para a pulverização catódica reativa de ZnO em substratos de FTO foi o posicionamento dos substratos dentro de câmara, no suporte e alinhado com o cátodo magnetrão e o alvo de Zn (*Goodfellow*, 99.99 %), a uma distância de 10 cm. A câmara foi então fechada e iniciou-se o processo de vácuo com uma bomba rotatória até $10^{-2} - 10^{-1}$ mbar, pressão à qual a bomba turbomolecular é acionada.

Quando a pressão dentro da câmara de vácuo atinge $10^{-6} - 10^{-5}$ mbar (chamada pressão de limpeza, foi introduzido oxigênio na câmara controlando-se o fluxo com uma válvula de agulha, até atingir a pressão de trabalho, 8×10^{-3} mbar (enriquecimento da atmosfera em 100% O₂).

Neste momento é aplicada a potência pretendida ao cátodo e, quando o plasma estabiliza, afasta-se o obturador do cátodo, iniciando assim a deposição e controlando o tempo de deposição com um cronômetro.

2.1.3.2. Eletrodeposição

Os ensaios de eletrodeposição foram realizados utilizando um potenciômetro Voltalab, mantendo um potencial de deposição (E_{dep}) constante ao longo do tempo de deposição. A temperatura é constante ao longo do processo de eletrodeposição.

O perfil de potencial utilizado consiste na aplicação de um potencial inicial de igual valor ao *open circuit potential*, E_{ocp} , durante 10 s, seguido da aplicação do potencial de deposição, E_{dep} , durante 60 min para a deposição do ZnO nanoestruturado (Fig. 16).

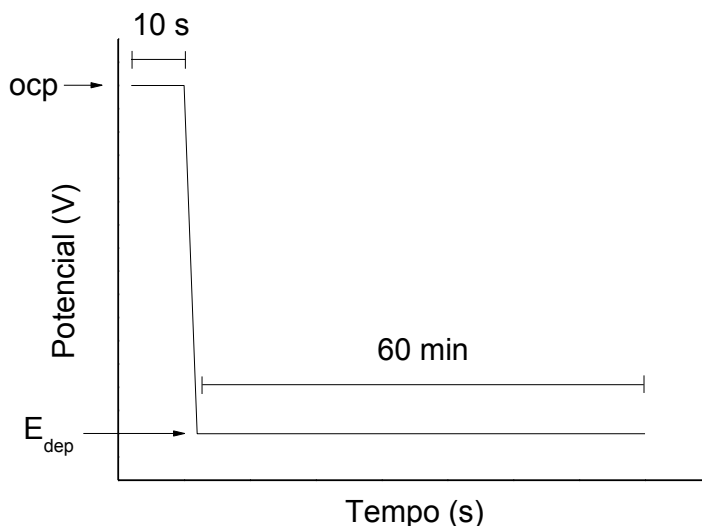


Figura 16: Perfil de potencial aplicado durante a eletrodeposição do ZnO.

As condições experimentais utilizadas nos ensaios de eletrodeposição foram as seguintes:

- temperatura de 70° C;
- eletrólito de $Zn(NO_3)_2$ (aq) 0.1 mM + KNO_3 (aq) 100 mM;
- tempo de deposição de 60 min.

Estes valores resultam de uma pesquisa bibliográfica e da experiência no grupo de trabalho em eletrodeposição de NRs de ZnO.

2.1.3.3. Estudos voltamétricos

Os estudos voltamétricos foram realizados à temperatura ambiente utilizando um potencióstato Gamry.

Aplicou-se um perfil triangular que permite um varrimento de potencial ao eletrodo de trabalho (FTO ou ZnO) no sentido catódico e anódico a uma determinada velocidade de varrimento.

Na tabela 2 encontram-se resumidos os detalhes experimentais de cada estudo voltamétrico realizado.

Um primeiro estudo foi realizado com o objetivo de determinar a gama de potenciais adequada para realizar a eletrodeposição do ZnO nos substratos de FTO/ZnO (Secção 4.1).

No segundo estudo realizado foi determinado o comportamento de um par redox bem conhecido e estudado, o par ferro/ferricianeto, em elétrodos de FTO revestidos com ZnO depositado por pulverização catódica, de modo a estudar o efeito bloqueador destas.

Por fim, foi realizado um estudo capacitivo nos elétrodos de FTO revestidos de modo a estimar a rugosidade dos filmes depositados por pulverização catódica reativa.

Tabela 2: Resumo das condições experimentais utilizadas nos estudos voltamétricos realizados.

Estudo voltamétrico	Eletrólito	Eléttrodo de trabalho	E _{inicial/final} (mV)	E _{inversão sentido} (mV)	v (mV s ⁻¹)
Eletrodeposição de ZnO	Zn(NO ₃) ₂ (aq) 0.1 mM + KNO ₃ (aq) 100 mM	FTO FTO/ZnO	ocp (≈100)	-1450	10
Pulverização catódica de ZnO	K ₃ [Fe(CN) ₆]	FTO	0	600; -200	25; 50
Região capacitiva	KNO ₃ (aq) 100 mM	FTO/ZnO	400	0	10 - 180

2.1.3.4. Curvas características i-V

As células solares DSC obtidas ao longo deste trabalho experimental foram caracterizadas através da sua curva característica i-V (corrente-voltagem) de maneira a determinar o seu rendimento energético.

Todos os ensaios foram realizados sob iluminação segundo a condição padrão: AM 1.5, irradiância de 100 mW.cm⁻² e temperatura ambiente de 25 °C.

O equipamento utilizado foi um simulador solar, modelo Oriel Solar Simulator LS0306 e uma fonte DC Keithley 2611A. Através da fonte aplicou-se uma diferença de potencial aos terminais e mediu-se em simultâneo a corrente gerada pela célula.

Este procedimento definido pelo computador determina primeiro o valor da tensão em circuito aberto (V_{oc}) e o valor da corrente de curto-circuito (I_{sc}). O varrimento é iniciado com a aplicação de tensão cujo valor corresponde a 1.1×V_{oc} e com um passo de 0.01 V, atingindo um valor máximo de tensão de -0.1×V_{oc}. Após atingir este

máximo, é realizado um varrimento contrário entre os mesmos limites. A corrente é medida e registada para os dois varrimentos.

2.1.3.5. Resposta Espectral

Na medição da resposta espectral, também conhecida por eficiência quântica externa ou IPCE, a luz incidente sobre a amostra é monocromática, sendo medida a corrente de curto-circuito debitada pela célula solar em função do comprimento de onda da radiação incidente. A relação entre o número de fótons incidentes e a corrente gerada em função do comprimento de onda, permite identificar a presença do corante à superfície do material semiconductor e de que forma este contribui para a absorção da luz na gama de comprimentos de onda correspondente ao visível.

A montagem utilizada para o registo da resposta espectral (Fig. 17) das células solares é constituída por uma fonte de luz (*Oriel Apex, Newport, 70514 200 W EmArc*), um monocromador (*Applied photophysics f/3.4*), um *chopper* (obturador) controlado pelo amplificador *lock-in* (*Stanford research systems, modelo SR830*), o porta-amostras com os respetivos contactos elétricos, lentes para focagem do feixe incidente na amostra, um amplificador de corrente (*Keithley 428*) para que se possa detetar a corrente produzida pela célula-amostra e um amplificador *lock-in* para filtrar o sinal da amostra. O registo da corrente gerada pela amostra foi feito na gama de comprimentos de onda do visível, 400-620 nm, com um intervalo de 10 nm entre cada medida.

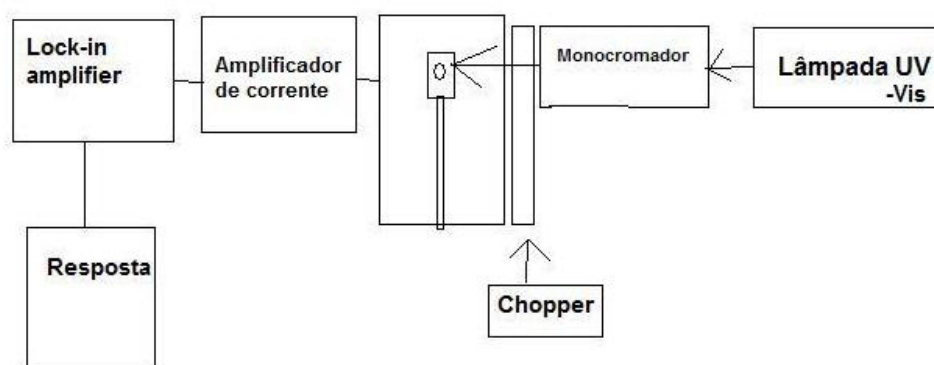


Figura 17: Esquema de montagem do sistema de registo da resposta espectral.

2.1.3.6. Espectroscopia eletroquímica de impedância (EIS)

As medidas de EIS foram efetuadas num potencióstato Autolab PGSTAT302N da Metrohm, com iluminação de um LED. Para a caracterização das DSCs foi aplicada uma gama de tensão, *bias*, a cada célula de 0 V a -0.7 V, com um intervalo de 0.05 V.

A cada tensão contínua aplicada aos terminais da célula é imposto um outro sinal alternado sinusoidal de amplitude 0.01 V numa gama de frequências de 0.01 – 100 000 Hz.

2.2. Técnicas Experimentais

2.2.1. Técnicas de caracterização estrutural: difração de raios-X

A estrutura cristalina dos filmes produzidos por deposição catódica reativa e eletrodeposição foi analisada e foram encontradas fases cristalinas com pureza adequada. Este tipo de caracterização é fundamental para avaliar o sucesso da síntese.

A técnica de difração de raios-X é de maior importância na determinação da estrutura de fases cristalinas. Esta técnica foi utilizada para caracterizar as amostras do ponto de vista estrutural pois no estudo dos sólidos é fundamental conhecer a estrutura cristalina de um material para entender as suas propriedades óticas, elétricas e estruturais.

Quando um feixe de raios-X incide sobre uma amostra, cada plano de átomos de um cristal funciona como uma superfície refletora de raios-X, uma vez que as distâncias interatómicas são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios-X (Fig. 18).

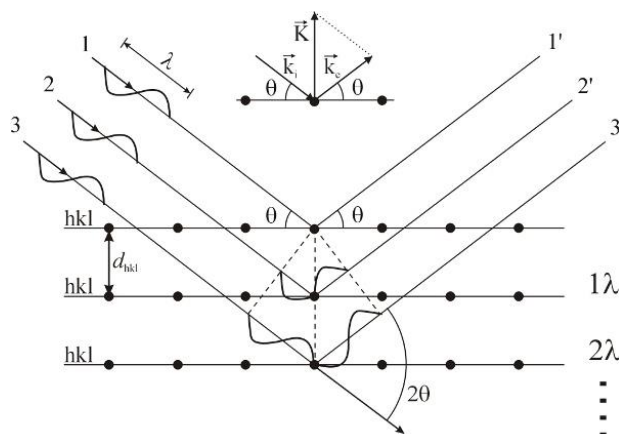


Figura 18: Esquema representativo de Lei de Bragg da refração e difração da radiação numa estrutura cristalina. (Adaptado de³⁴)

No entanto, como cada cristal é constituído por diferentes planos atômicos, os raios-X são refletidos com uma diferença de fase para os diferentes planos. Quando a diferença de fase corresponde a um número inteiro de comprimento de onda ($n\lambda$), os dois raios estão em fase e a interferência diz-se construtiva, sendo expressa pela lei de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Em que d_{hkl} é a distância interplanar do plano de índice (hkl), θ é o ângulo de incidência, n é a ordem de difração e λ é o comprimento de onda.

A intensidade da radiação pela nuvem eletrónica dos átomos da rede cristalina depende do seu número e distribuição na mesma. Por este motivo, um difractómetro possui um goniómetro, que determina a intensidade e o ângulo da radiação difratada, movendo-se de forma sincronizada e permitindo registar a intensidade da radiação numa gama de valores 2θ .

Os filmes de ZnO produzidos por pulverização catódica reativa e eletrodeposição, tal como o substrato condutor de FTO foram caracterizados com o auxílio de um difractómetro Philips PW-1720 com aquisição automática via software APD Philips (Versão 3.6b). Como fontes de raios-X usou-se uma ampola de cobre ($K_\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$).

Os difratogramas foram obtidos em intervalos de 2θ entre 20° e 90° com passo de 0.010° e um tempo de aquisição de 30 s por passo.

2.2.2. Técnicas de caracterização morfológica: microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varrimento

Um microscópio eletrônico permite a observação e caracterização morfológica de um material ao obter imagens de grande ampliação e resolução da superfície de uma amostra condutora.

Um feixe de elétrons é acelerado, focado e faz o varrimento da superfície da amostra. Da interação resultante, obtém-se uma grande correspondência entre a região analisada e a imagem observada.

Numa análise SEM, utiliza-se um porta-amostras metálico e uma fita de carbono condutora que estabelece a ligação entre o depósito condutor a analisar e o porta-amostras.

Contudo, devem-se verificar algumas condições amostrais para a análise por SEM:

- Condutividade elétrica superficial (aplicação de um revestimento condutor, se necessário);
- Estabilidade física, química e em vácuo nas condições de interação com o feixe eletrônico.

As imagens produzidas pelos elétrons secundários são o modo de observação mais utilizado em SEM. Os elétrons secundários são ejetados dos átomos da amostra por efeito das colisões não elásticas com os elétrons do feixe. A ejeção destes elétrons depende da topografia da amostra e a intensidade da sua emissão depende da natureza química da amostra.

Um microscópio eletrônico de varrimento integrado a uma unidade de detecção de raios-X (EDS – *energy dispersive spectroscopy*) apresenta uma grande utilidade na caracterização de diferentes tipos de materiais de aplicação tecnológica.

A técnica de EDS permite a caracterização química da amostra em profundidade em termos da composição elemental. Normalmente, é feita de uma maneira acoplada à SEM.

A microscopia de força atômica (AFM – *atomic force microscopy*) é uma técnica bastante útil na caracterização de superfícies de metais e semicondutores à escala atômica. Uma das grandes vantagens deste método em relação à SEM é a possibilidade de analisar amostras independentemente da sua condutibilidade, pois esta mede força em escala atômica e não corrente elétrica.

O princípio básico desta técnica é a medida de forças ou interações entre uma sonda e a superfície da amostra. A medida das deflexões de um suporte em cuja extremidade está montada uma sonda devido às forças de interação entre a sonda e a amostra permite mapear a superfície analisada e gerar uma ampla gama de informações.

Os modos de obter as imagens, também chamados de modos de varrimento, referem-se à distância mantida entre a ponta e a amostra, no momento de varrimento, e às formas de movimentar a sonda sobre a superfície a ser estudada. A escolha do modo apropriado depende da aplicação específica que se deseja.

As imagens de AFM foram adquiridas em modo *tapping* num aparelho *Nanoscope* acoplado a um controlador automático por software *Nanoscope*.

2.2.3. Técnicas de caracterização ótica: espectroscopia de UV-Vis e elipsometria

O espectro eletromagnético é composto por diferentes regiões consoante o comprimento de onda dos fótons. A gama do visível engloba fótons cujo comprimento de onda está entre os 400 e os 700 nm, aproximadamente.

Quando a radiação eletromagnética incide sobre a superfície, podem ocorrer fenómenos de refletância, absorvância e transmitância. A absorção de radiação ultravioleta e visível depende da interação dos fótons de luz com a estrutura das moléculas, e é característica para cada substância química. Quando a energia dos fótons incidentes é suficiente, ocorrem transições de eletrões de um estado de menor energia para um estado de maior energia.

Segundo a lei de Beer-Lambert a absorvência de uma solução é diretamente proporcional à concentração das espécies presentes em solução, de acordo com a equação:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

Em que A é a absorvência, ε é o coeficiente de extinção molar, c a concentração e l o percurso ótico da radiação.

A transmitância de uma amostra depende da razão entre a radiação incidente e a quantidade de luz transmitida, sendo descrita pela seguinte equação.

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Em que T é a transmitância, I é a intensidade da radiação incidente e I_0 é a intensidade da luz transmitida³⁵.

Através da espectroscopia de UV-Vis conseguem-se obter espectros de absorvência ou transmitância em função do comprimento de onda da luz incidente e a partir destes pode-se proceder à análise de diferentes propriedades dos materiais, no caso particular dos semicondutores, da energia do hiato ótico.

O cálculo do hiato ótico de um material semicondutor também pode ser calculado através dos seus dados de transmitância através do método de Tauc³⁶. A relação entre o coeficiente de absorção α (em cm^{-1}) e a transmitância T a comprimentos de onda perto do hiato ótico é dada pela seguinte expressão:

$$\alpha E_{\text{phot}} = (E_{\text{phot}} - E_g)^m$$

Onde a E_{phot} ($E_{\text{phot}} = 1239/\lambda$) é a energia da radiação incidente em eV, com o comprimento de onda λ em nanómetros e m um parâmetro que traduz os diferentes modos de transição de hiato ($m = 1/2$ para uma transição direta permitida, $m = 3/2$ para

uma direta proibida, $m = 2$ para uma indireta permitida e $m = 3$ para uma indireta proibida.

A extrapolação do produto ($\alpha \cdot E_{\text{phot}}$) para zero, em função de E_{phot} , resulta numa energia de absorção que corresponde ao hiato ótico do semicondutor.

A elipsometria é uma técnica ótica convencional em que a variação do estado de polarização da luz refletida pela superfície de uma amostra, comparado com o seu estado inicial, é analisado. Como o estado de polarização da luz refletida é modulado pela superfície em análise, mudanças na amostra podem ser monitorizadas.

O método é sensível a modificações de amplitude e fase da luz-sonda, que podem ser medidas com elevada precisão. Logo, é uma técnica ideal para determinar e explorar variações como a espessura das camadas/revestimentos e o seu índice de refração³⁷.

A determinação simultânea de n (parte real do índice de refração), k (coeficiente de extinção) e d (espessura do filme) a partir de só dois valores experimentais (Ψ e Δ), requer que se estabeleçam algumas premissas. Neste caso, para os filmes de ZnO depositados em FTO, considerou-se que o filme é constituído por uma fase homogénea e isotrópica. Sendo isotrópica as constantes dielétricas serão constantes independentemente do ângulo pelo qual são medidas. Desta forma, medições a três ângulos de incidência distintos produzirão 6 valores experimentais que corresponderão ao mesmo índice de refração complexo ($\tilde{n} = n - ik$) e espessura, ultrapassando-se assim a limitação analítica.

A análise dos dados elipsométricos obtidos a três ângulos de incidência ($\phi = 60, 65$ e 70°) foi realizada num equipamento SENTECH SE 400 com um feixe incidente monocromático de 632.8 nm.

2.2.4. Técnicas de caracterização eletroquímica: voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma das mais versáteis técnicas eletroquímicas para o estudo de espécies eletroactivas. A CV consiste num varrimento de potencial do eléctrodo de trabalho, imerso num eletrólito e medir a corrente resultante. O potencial deste ET é medido relativamente a um eléctrodo de referência, escolhido consoante a

gama de potencial a aplicar e as condições de pH do eletrólito, ou seja, assegurando que o ER mantém um potencial constante de referência nas condições utilizadas. O sinal aplicado que controla o potencial nestes elétrodos é um sinal de potencial linear com uma forma triangular (Fig. 19).

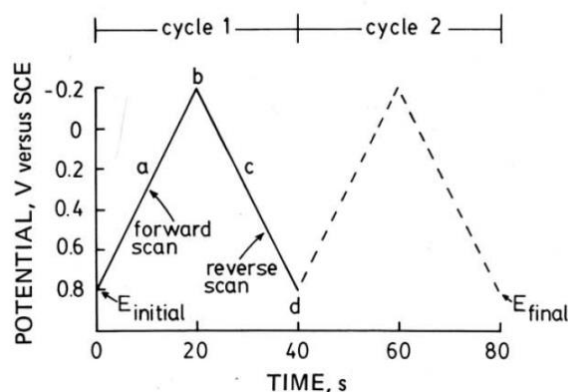


Figura 19: Esquematização do sinal triangular aplicado durante um ensaio de voltametria cíclica. (Adaptado de³⁸)

Este sinal triangular varia o potencial entre dois limites, com um varrimento direto catódico e outro inverso e anódico, a uma determinada velocidade (determinada pelo declive da função representada na Fig. 19), acabando sempre no mesmo valor em que começou. O voltamograma é obtido pela medição da corrente no ET durante o varrimento de potencial e representa graficamente a corrente (eixo vertical) em função do potencial (eixo horizontal).

As informações obtidas a partir desta técnica são variadas, desde a determinação de potenciais de redução e oxidação das espécies eletroactivas à avaliação da reversibilidade dessas reações, e até a avaliação relativa da cinética das reações pois a corrente medida é uma avaliação direta da velocidade de transferência eletrónica através da dupla camada eléctrodo/eletrólito³⁹.

2.2.5. Técnicas de caracterização fotoeletroquímica: curvas i-V, resposta espectral e espectroscopia eletroquímica de impedância

A mais fundamental das técnicas de caracterização de células solares é a medição da eficiência da célula sob condições que simulem a luz solar. A padronização

dos testes permite a comparação de dispositivos manufaturados em diferentes empresas e laboratórios com diferentes tecnologias a serem também comparadas. Os padrões para o teste de células solares são:

1. Espectro *Air mass* 1.5 (AM1.5) para células terrestres;
2. Intensidade de 100 mW.cm^{-2} (iluminação de 1 sol);
3. Temperatura de célula de 25°C (temperatura ambiente).

A equação ideal que descreve a corrente gerada por uma célula, I , derivada a partir da corrente ideal de um díodo no escuro e tendo em conta a fotocorrente gerada adicional e que a potência é dissipada através das resistências dos contactos elétricos e ainda correntes de fuga no interior do dispositivo, é⁵:

$$I = -I_L + I_0 \left[e^{\left(\frac{qV + IR_s}{K_B T} \right)} - 1 \right] + \frac{V}{R_p}$$

Onde

I_L – Fotocorrente;

I_0 – Corrente de troca;

q – Carga do eletrão;

V – Tensão ou potencial;

K_B – Constante de Boltzmann;

T – Temperatura absoluta;

R_s – Resistência em série;

R_p – Resistência em paralelo.

Da equação anterior resulta a curva apresentada na figura 20, onde inicialmente existe uma região de patamar, onde a corrente é independente da tensão aplicada, o que significa que todos os eletrões injetados são coletados (transporte domina a recombinação). Com o aumento da tensão, há um aumento exponencial da corrente de recombinação, acompanhada pelo aumento da densidade de eletrões na banda de

condução. Este facto faz com que na região de circuito aberto, embora a tensão da célula seja máxima, não exista corrente, pois a velocidade de injeção iguala a velocidade de recombinação⁵.

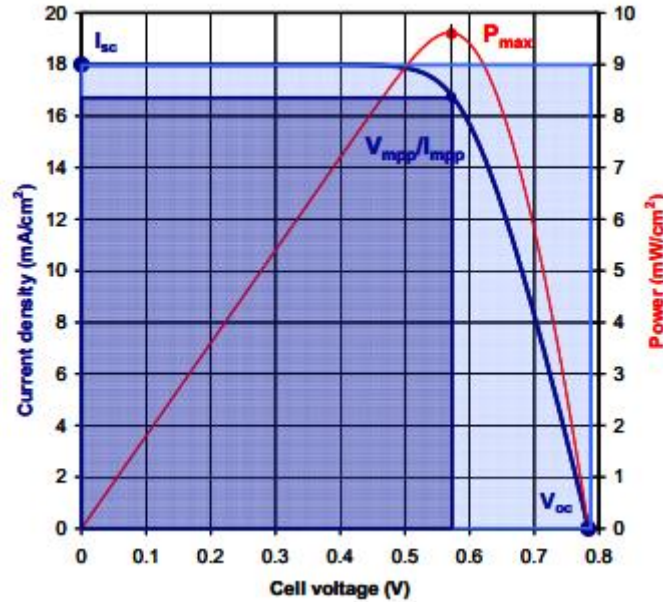


Figura 20: Curva característica de uma célula solar sob iluminação. Adaptado de⁴⁰.

A medida da curva característica da corrente em função da variação da tensão pode ser efetuada em condições de iluminação padrão ou no escuro, permitindo determinar os parâmetros característicos de uma célula solar, sendo estes: a corrente de curto-circuito (I_{sc}), a tensão de circuito aberto (V_{oc}), o fator de forma (FF), a eficiência (η) e resistências em série (R_s) e em paralelo (R_p).

Corrente de curto-circuito – define a corrente máxima que o dispositivo atinge, quando a tensão aplicada é zero e as condições de resistência são mínimas, no caso de existir iluminação, fala-se apenas da fotocorrente. Está associada ao mecanismo de injeção de eletrões e aos transportadores de carga⁴¹.

$$V = 0 \Rightarrow I_L = I_{sc}$$

Tensão em circuito-aberto – Valor de tensão atingido quando não existe geração de corrente. Nestas condições, todos os eletrões injetados pelo corante são direcionados

para centros de recombinação. Corresponde à diferença entre o nível de Fermi do semicondutor e o potencial de Nernst do par redox do electrólito⁵.

$$I = 0 \Rightarrow V_{oc}$$

Potência máxima – É calculada pelo produto entre a tensão e a corrente gerada, permitindo maximizar o valor da potência extraída do dispositivo.

$$P_{máxima} = V_{máxima} \times I_{máxima}$$

Fator de forma – Razão entre a potência máxima e a potência teórica que o dispositivo pode fornecer. Este parâmetro permite quantificar a recombinação e as fugas de corrente na célula, uma vez que depende do valor das resistências em série e paralelo. No caso das DSC, o fator de forma relaciona-se com a interface entre o óxido semicondutor e o eletrólito⁴¹.

$$FF = \frac{V_m \times I_m}{V_{oc} \times I_{sc}}$$

Eficiência – Quociente entre a potência máxima produzida pela célula e a potência da radiação eletromagnética incidente sobre o dispositivo (P_{in}). A eficiência está diretamente relacionada com as perdas de energia, na medida em que quanto mais elevado for o valor das perdas energéticas e da recombinação, menor a eficiência de conversão. Os elementos chave para aumentar a eficiência das DSC são a eficiência de injeção numa gama alargada do espectro e a redução dos mecanismos de recombinação⁴¹.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_m \times I_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}}$$

A resposta espectral, também designada como IPCE (*Incident photon to current conversion efficiency*) é conceptualmente similar à eficiência quântica externa. Esta dá o número de eletrões produzidos pela célula solar comparado com o número de fótons incidentes no dispositivo, enquanto a resposta espectral é a razão entre a corrente gerada pela célula solar e a potência incidente na célula solar⁶.

A resposta espectral, IPCE (λ) da célula a testar (em condições de curto-circuito), frente a uma referência conhecida como um fotodíodo de Si é obtida usando relação:

$$IPCE(\lambda) = IPCE_{ref}(\lambda) \times \frac{I_{cel}(\lambda)}{I_{ref}(\lambda)}$$

No caso das DSC, a eficiência quântica resulta essencialmente de quatro fatores:

- Eficiência de absorção da radiação incidente, que está diretamente relacionada com a capacidade do corante absorver fótons de diversos comprimentos de onda e com a forma como está adsorvido à superfície do óxido semiconductor;
- Eficiência de injeção de eletrões na banda de condução do óxido semiconductor, que está dependente da posição da banda LUMO relativamente à banda de condução do semiconductor;
- Eficiência de coleção de eletrões no contra-elétrodo, que varia com as propriedades de transporte do filme e com a eficiência de regeneração do corante que está limitada pela mobilidade das espécies redutoras presentes no electrólito^{42 43}.

De modo a investigar em mais detalhe as propriedades e qualidade das DSC é necessário recorrer a outras técnicas de caracterização que permitem acesso a dados que possam interpretar os mecanismos fundamentais de operação das células solares.

A espectroscopia eletroquímica de impedância (EIS – *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) é uma técnica que explora os fenómenos relacionados com as perdas energéticas e que estão associados aos mecanismos de transporte e às propriedades intrínsecas dos materiais e interfaces.

Expondo um material sólido cristalino a uma diferença de potencial alternada, os elétrons sofrem a influência do campo elétrico, movimentando-se segundo o mesmo. O tempo de resposta dos transportadores de carga a estas variações está dependente das interfaces, barreiras de potencial e defeitos que condicionem a mobilidade dos transportadores⁴⁴.

A impedância define-se como a razão entre a tensão e a corrente:

$$Z(\omega) = \frac{v(t)}{i(t)}$$

Assim sendo, a impedância possui uma componente real representada por Z' e uma parte imaginária representada por Z'' . No caso das DSC, é normalmente possível observar três regiões distintas e características que representam processos de transferência de carga tal como se pode observar na figura 21: a região de altas frequências associa-se às reações que ocorrem no contra-eléctrodo (1), a gama de frequências intermédias depende das propriedades de transporte de electrões no óxido semiconductor (2) e o terceiro semicírculo, a baixas frequências está relacionado com as propriedades de difusão ao nível do electrólito⁴⁵.

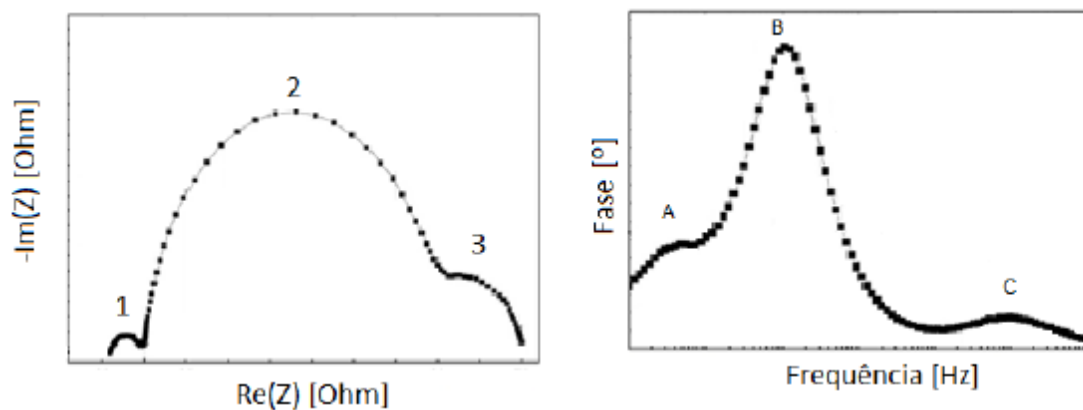


Figura 21: Dados de impedância ilustrados por uma representação de Nyquist com os três semicírculos característicos das DSC (1, 2 e 3) e representação de Bode com os três picos de frequência (A, B e C). (Adaptado de^{45 16})

Os modelos teóricos existentes utilizados para ajustar os dados experimentais de EIS baseiam-se na análise de circuitos elétricos equivalentes ao sistema em estudo compostos por elementos como condensadores e resistências ligados entre si em série

ou paralelo. As resistências possuem apenas uma componente real e por isso, o seu valor não depende da frequência. Por outro lado, os condensadores ou os indutores possuem uma componente imaginária, estando dependentes da frequência do sinal aplicado.

Cada uma das interfaces entre os elementos que compõem para a impedância das DSC (contra-elétrodo, filme de ZnO e eletrólito) pode ser representada por um elemento capacitivo e por um elemento resistivo ligados em série, os quais representam, respetivamente, a acumulação de transportadores de carga ao nível das interfaces e a resistência à transferência de carga, sendo a magnitude de cada um destes elementos influenciada pelas propriedades intrínsecas de cada componente⁴⁵.

A aplicação desta técnica na caracterização de DSCs permite determinar parâmetros como a resistência em série, resistência à transferência de carga no contra-elétrodo, resistência à difusão no eletrólito e a resistência ao transporte de eletrões, a recombinação no óxido semiconductor e o tempo de vida médio dos eletrões no semiconductor.

De maneira a calcular cada um destes parâmetros, é importante perceber que todos contribuem para a impedância total apresentada por uma DSC, que resulta da combinação de todos. De acordo com o modelo descrito por Kern e Bisquert⁴⁶:

$$Z_s = Z + Z_p + Z_N$$

Onde,

Z_s – Impedância total (Ω);

Z – Impedância no óxido semiconductor;

Z_p – Impedância do contra-elétrodo;

Z_N – impedância do eletrólito.

3. Preparação de eletrodos por pulverização catódica

3.1. Aspectos gerais

A técnica de pulverização catódica reativa ou *sputtering* reativo, é um método de deposição física de filmes finos metálicos e cerâmicos (óxidos metálicos). Neste caso, o objetivo desta técnica foi modificar a superfície de um substrato transparente condutor, o FTO (*fluorine doped tin oxide* – óxido de estanho dopado com flúor, $\text{SnO}_2:\text{F}$) com um filme fino nanoestruturado de ZnO, que funcionará como uma *seed layer* para o crescimento controlado e organizado de nanopilares de ZnO por eletrodeposição.

A técnica baseia-se na criação de um plasma – um estado físico da matéria semelhante a um gás, no qual grande parte dos átomos se encontra ionizado – ao estabelecer uma diferença de potencial (tensão) numa atmosfera a baixa pressão, entre 10^{-1} e 10^{-3} mbar (descarga DC luminescente) (Fig. 22)³³.

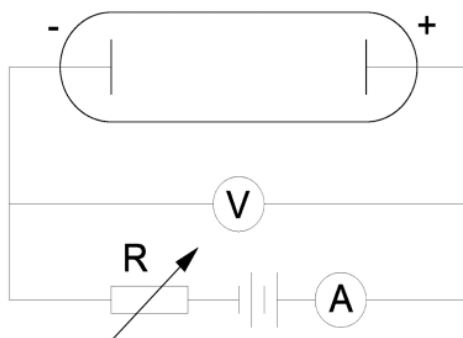


Figura 22: Esquema da criação de uma descarga DC luminescente. (Adaptado de³³)

Nestas condições, as partículas carregadas são aceleradas colidindo com mais átomos e originando um processo de ionização em cascata (Fig. 23). Os elétrons resultantes das colisões são acelerados em direção ao ânodo (positivo) e os cátions ao cátodo (negativo), devido ao campo elétrico induzido. Estes cátions, que contêm massa maior, podem ser utilizados para ejetar material de um alvo e depositá-lo num substrato.

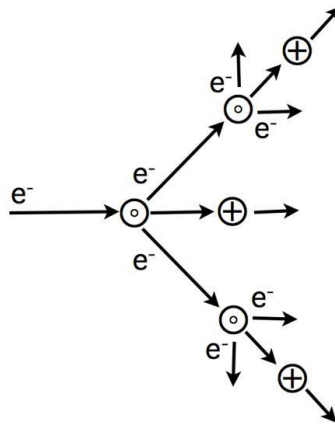


Figura 23: Processo de ionização em cascata. (Adaptado de³³)

Portanto, colocando um alvo junto ao ânodo e um substrato junto ao cátodo, consegue-se depositar o material do alvo no substrato. Este fenômeno é denominado de pulverização catódica e é um processo de deposição física a partir da fase de vapor (PVD – *Physical vapor deposition*).

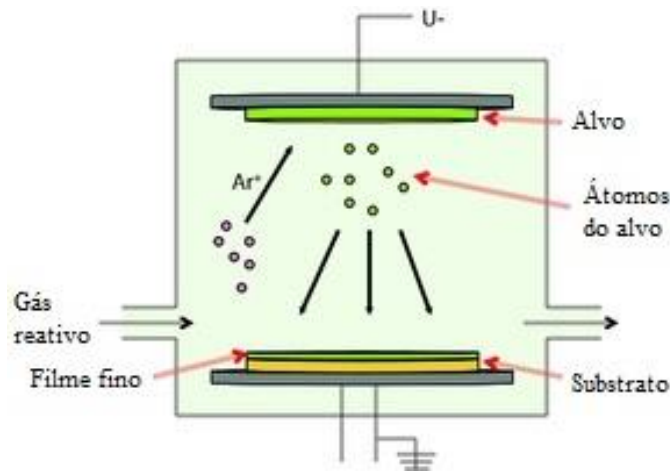


Figura 24: Esquema a nível atômico da pulverização catódica. (Adaptado de⁴⁷)

Ao se introduzir magnetos atrás do alvo, criando um campo magnético que também afeta o plasma composto por espécies carregadas, introduz-se um confinamento magnético do plasma. As linhas do campo magnético induzem os elétrons a um percurso restrito, que aumenta a probabilidade da sua colisão com o gás, originando uma maior ionização (Fig. 24). Consequentemente consegue-se reduzir as tensões e pressões de trabalho e um aumento da taxa de deposição³³.

A presença de um gás reativo como o O_2 na câmara permite a deposição de óxidos a partir de alvos metálicos, pois os catiões do metal arrancados do alvo reagem por colisão com as moléculas de oxigénio presentes no plasma e são acelerados para o substrato.

Os filmes finos produzidos por esta técnica podem apresentar espessuras da ordem dos nanómetros até aos micrómetros e variadas composições químicas, dependendo da composição da atmosfera reativa. Estes filmes podem ser produzidos a larga escala e apresentam elevada densidade de empacotamento e forte adesão ao substrato a relativamente baixas temperaturas³⁶.

A utilização desta técnica oferece vantagens no controlo da estrutura, composição e propriedades elétricas e químicas dos filmes devido à facilidade em ajustar os parâmetros de deposição como a potência de deposição, o tempo de deposição, a temperatura do substrato e pressão parcial do gás reativo.

3.2. Pulverização catódica reativa de ZnO

3.2.1. Condições experimentais

As condições experimentais para a deposição por pulverização catódica do ZnO foram escolhidas de modo a obter filmes finos (espessura menor que 1 μm) com características estruturais, óticas e elétricas para o posterior crescimento eletroquímico de ZnO e utilização em DSCs – depósito cristalino e transparente com morfologia regular e adequada para funcionar como seed layer^{48 49 50}. Estes filmes foram preparados de maneira a condicionar favoravelmente o crescimento de nanoestruturas de ZnO 1D de alta densidade numérica à sua superfície.

Tabela 3: Condições experimentais de pulverização catódica dos filmes finos de ZnO a partir de um alvo de Zn de pureza 99.99 %.

Base	Potência (W)	Tempo (min)
A	120	10
B	120	20
C	300	10

Comparativamente à base A foi realizado o estudo do efeito do aumento do tempo de deposição (Base B) e do aumento da potência de deposição (Base C).

Os substratos de FTO/ZnO resultantes foram caracterizados através das técnicas de microscopia de força atômica (análise topográfica e cálculo da rugosidade), microscopia eletrônica de varrimento (morfologia superficial e determinação da espessura), difração de raios-X (estrutura cristalina), espectroscopia de UV-Vis (transparência e determinação da energia do hiato ótico), elipsometria (determinação da espessura e comportamento ótico).

A caracterização eletroquímica destes filmes, de maneira a perceber a sua natureza capacitiva, foi realizada estudando o comportamento eletroquímica do par redox ferri/ferrocianeto e medidas na região de correntes capacitiva por voltametria cíclica.

3.2.2. Resultados Experimentais

3.2.2.1. Microscopia de força atômica (AFM)

Em primeiro lugar foram analisados os substratos de FTO não-revestidos e que serviram de base no processo de preparação dos filmes de ZnO por pulverização catódica (Fig. 25).

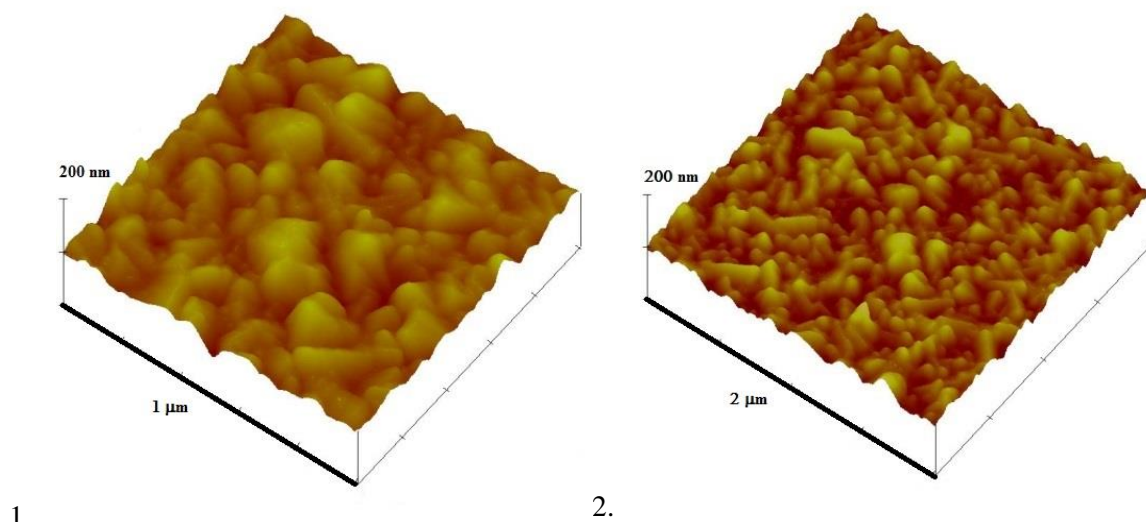


Figura 25: Imagens de AFM do substrato de FTO nas escalas de 1 µm (a) e 2 µm (b).

Analisando as imagens da figura 25, observou-se uma morfologia homogênea de grãos angulares com tamanhos à volta dos 200 nm para todo o substrato.

A análise de substratos de FTO/ZnO preparados na condição A (Fig. 26) revela uma morfologia muito diferente: um aglomerado de grãos esféricos de cerca de 50-60 nm que cobre na totalidade o substrato de FTO.

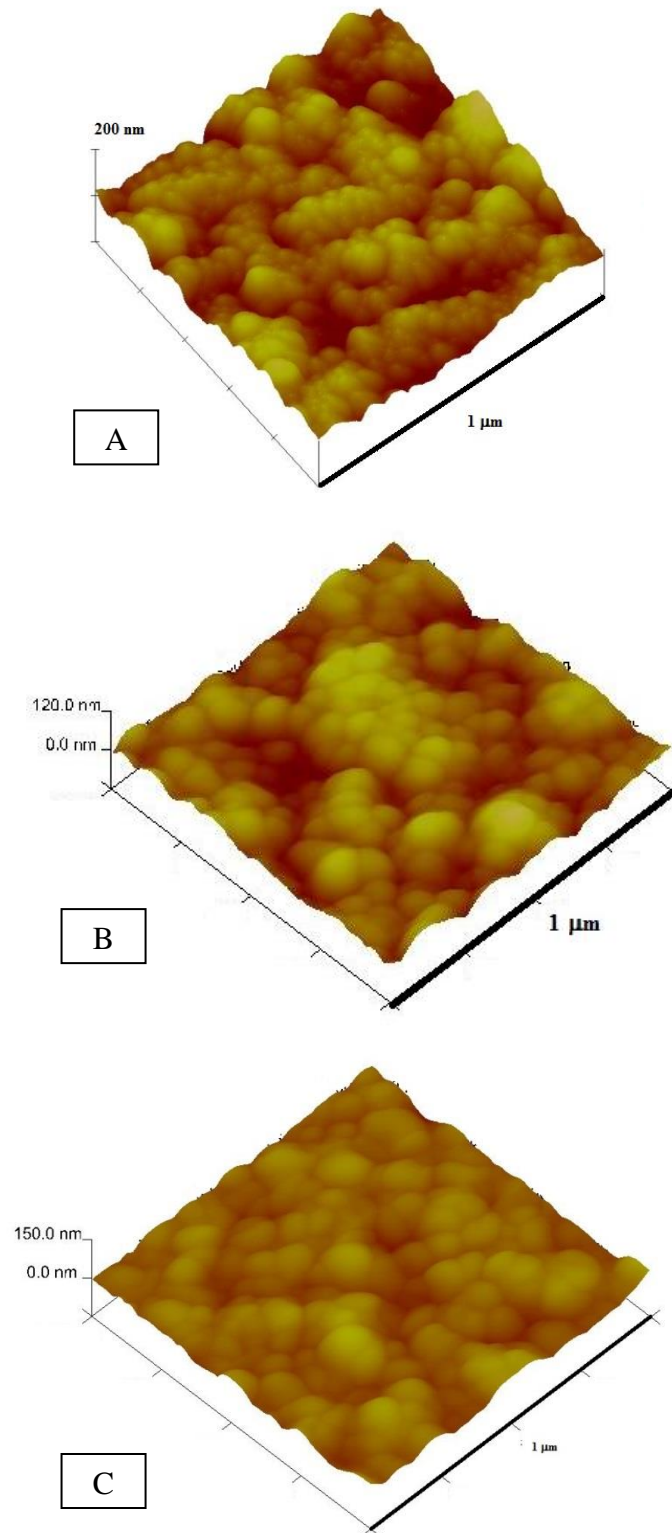


Figura 26: Imagens AFM de FTO/ZnO através da condição A, B e C.

A função destes aglomerados com tamanho de cerca de 50-60 nm no passo seguinte de eletrodeposição será a de núcleos para o crescimento eletroquímico de nanoestruturas 1D, permitindo obter um tamanho reduzido, aumentando a sua área superficial.

O cálculo da rugosidade RMS (do inglês *root mean square*) permitido por esta técnica dá-nos uma ideia da irregularidade da superfície.

Os valores obtidos (Tabela 4) mostram uma rugosidade diminuta (< 20 nm), o que mostra o recobrimento de ZnO por pulverização catódica não aumentou a rugosidade dos substratos e está em concordância com o encontrado na literatura⁴⁹.

Tabela 4: Valores da rugosidade RMS obtidos AFM para o FTO e para os substratos modificados FTO/ZnO.

Base	Rugosidade RMS (nm)	
	<i>As-deposited</i>	Tratado termicamente
FTO	17	17
FTO/ZnO A	17	14
FTO/ZnO B	19	-
FTO/ZnO C	17	-

Após o tratamento térmico dos substratos é possível observar uma diminuição do valor da rugosidade devido à diminuição das fronteiras de grão no depósito de ZnO, e que também se pode observar na diminuição da rugosidade RMS para a base A (Tabela 4), no entanto não existem dados sobre os outros filmes que permitam uma conclusão mais abrangente. O tratamento térmico oferece estabilidade mecânica ao filme de ZnO, melhora a sua ligação ao substrato de FTO e liberta tensões estruturais, aumentando a cristalinidade e organização do filme.

3.2.2.2. Microscopia eletrónica de varrimento

A aquisição de imagens da superfície do FTO e do FTO/ZnO por SEM permite avaliar a morfologia da superfície e a homogeneidade do depósito numa maior área ($6 \mu\text{m}^2 - 25 \mu\text{m}^2$).

A caracterização do FTO revela uma distribuição regular e homogénea de grãos angulares ao longo de todo o substrato (Fig. 27), tal como esperado de um substrato comercial.

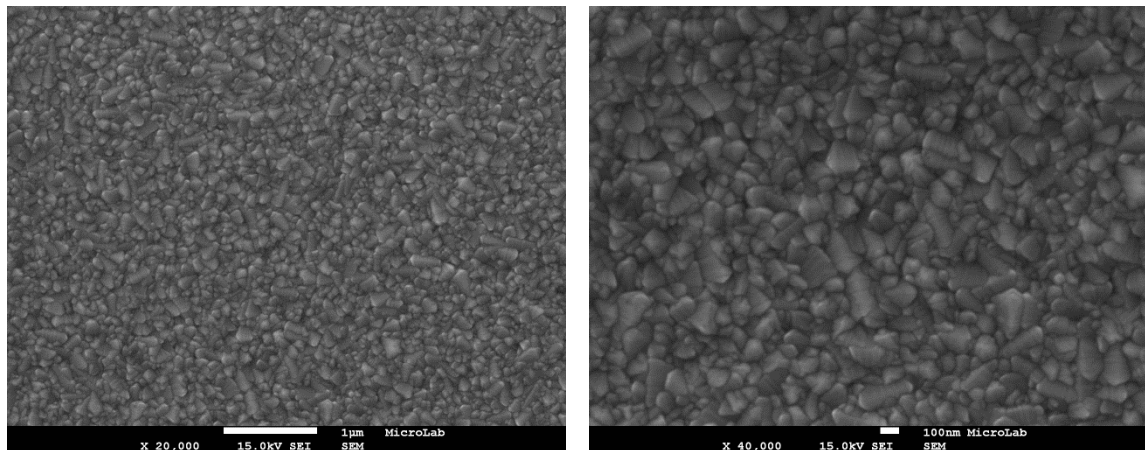


Figura 27: Imagens de SEM da superfície do FTO em ampliações de 20,000× (a) e 40,000× (b).

Uma das vantagens da técnica de microscopia eletrônica de varrimento é poder observar o perfil de corte das amostras e determinar com alguma exatidão e rigor a espessura das várias camadas que compõem o depósito de filmes finos, assegurando um corte limpo que preserve a estrutura das camadas.

A análise do perfil de substratos de vidro/FTO revela uma espessura de cerca de 380 nm para o filme de $\text{SnO}_2\text{:F}$ (Fig. 28) (mais elevado do que o reportado pelo fabricante⁵¹), enquanto a espessura determinada para os filmes de ZnO varia com as condições de deposição utilizadas no processo de pulverização catódica (Tabela 5).

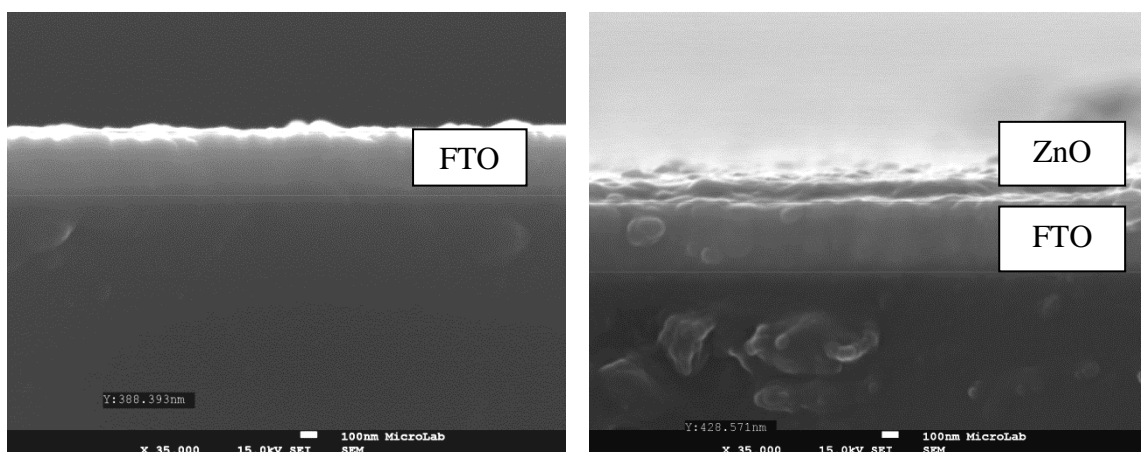


Figura 28: Imagens do perfil de corte das amostras de FTO (a) e FTO/ZnO_A (b).

Tendo em conta o valor de espessura do filme de ZnO para a condição base A, é possível observar um aumento da espessura do filme obtido quando se aplica um aumento do tempo de deposição (de acordo com uma maior quantidade de material

depositada) e também um aumento de espessura para um aumento da potência de deposição (de acordo com uma maior velocidade de deposição).

Tabela 5: Resumo das espessuras determinadas por SEM dos filmes finos de FTO e ZnO.

Base	Espessura (nm)
FTO	388
ZnO A	160
ZnO B	302
ZnO C	269

A caracterização morfológica por SEM da superfície das amostras de ZnO depositado por pulverização catódica revela a cobertura total do substrato de FTO por um depósito de morfologia esférica do tipo couve-flor, em concordância com o determinado por AFM (Fig. 26) e com o encontrado na literatura para filmes similares⁴⁹
52.

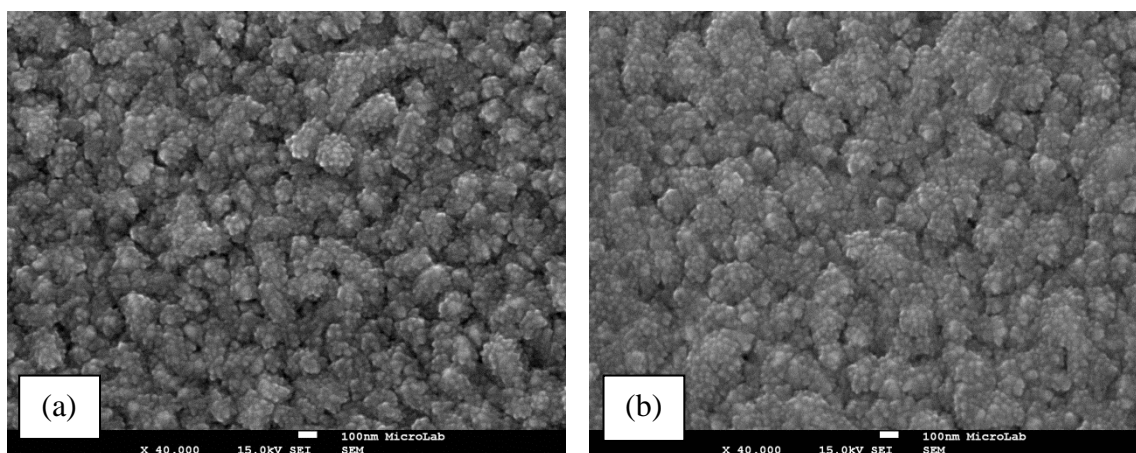


Figura 29: Imagens de SEM do ZnO depositado a 120 W durante 10 min, *as-deposited* (a) e após tratamento térmico a 300 °C durante 3 h (b).

A análise destas imagens permite ainda observar uma diminuição clara das fronteiras de grão após tratamento térmico dos substratos, o que verifica a observação da diminuição da rugosidade RMS por AFM (Fig. 29).

3.2.2.3. Difração de raios-X

Na figura 30 apresentam-se os difratogramas de uma amostra de ZnO depositado por pulverização catódica antes e após tratamento térmico.

O difratograma do FTO é apresentado para comparação. A identificação do ZnO será feita, principalmente, a partir dos três picos de difração mais intensos deste material e que ocorrem à volta de 32, 34 e 36 ° em 2θ (ficheiro JCPDS 36-1451), e correspondem aos planos (100), (002) e (101), respetivamente, da estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzite.

Na generalidade, as amostras de FTO/ZnO *as-deposited*, não revelam a presença de qualquer dos picos típicos do ZnO. No entanto observa-se um aumento da intensidade e uma assimetria do pico atribuído à difração do FTO ($2\theta \approx 34^\circ$), o que indica a presença de uma nova fase (Fig. 30).

Após o tratamento térmico, é possível observar a desconvolução desta assimetria e o aparecimento dos picos referente aos planos (002) e (101) do ZnO. Nos filmes produzidos por técnicas como a pulverização catódica reativa resultam muitas vezes forças de tensão estruturais que causam desvio dos picos de difração. O tratamento térmico promove a cristalinidade e a orientação dos planos da estrutura cristalina, permitindo-nos identificar com maior certeza a fase cristalina do tipo wurtzite do ZnO depositado por pulverização catódica nos substratos de FTO.

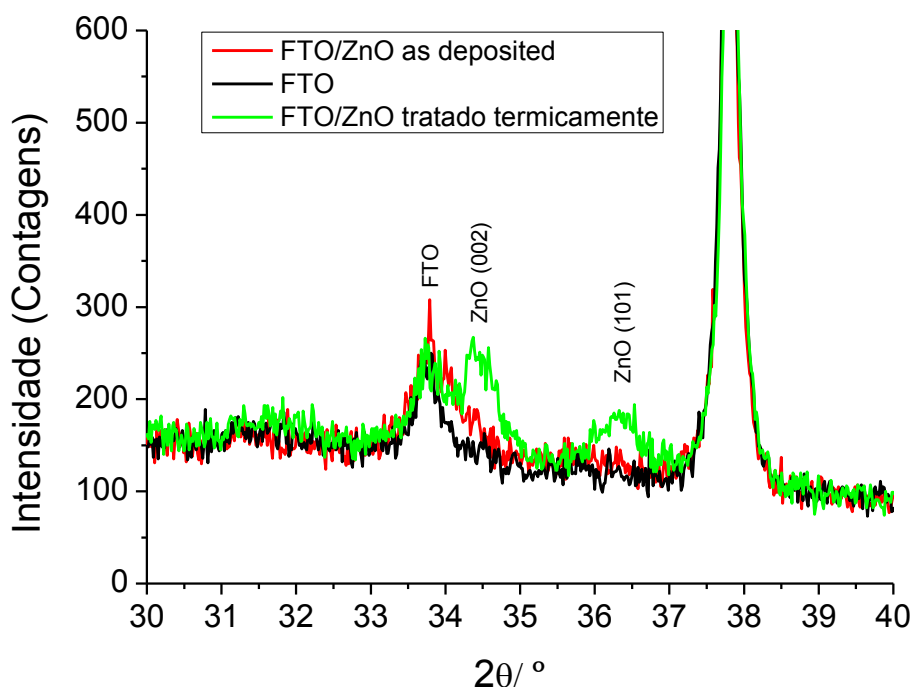


Figura 30: Difratogramas de FTO e de FTO/ZnO_A *as-deposited* e após tratamento térmico.

O estudo comparativo dos difratogramas das amostras de FTO/ZnO obtidas nas três condições aplicadas A, B e C é apresentado nas figuras 31 e 32.

É possível concluir, tanto para as amostras *as-deposited* como para as tratadas termicamente que a aplicação de um maior tempo de deposição (condição B) e a aplicação de uma maior potência de deposição (condição C) leva a um aumento da espessura do filme do ZnO, o que é confirmado pela maior intensidade do pico de difração observado para as amostras preparadas nestas condições e está de acordo com a observação efetuada por SEM.

A pulverização catódica de ZnO sobre substratos transparentes de FTO resulta na obtenção de filmes finos nanoestruturados cristalinos do tipo wurtzite com orientação preferencial segundo o plano (002).

Tendo em conta o objetivo destes filmes finos como substratos condicionantes para a eletrodeposição de nanoestruturas 1D de ZnO, a sua textura axial (002) poderá servir como orientador para o crescimento subsequente das nanoestruturas 1D.

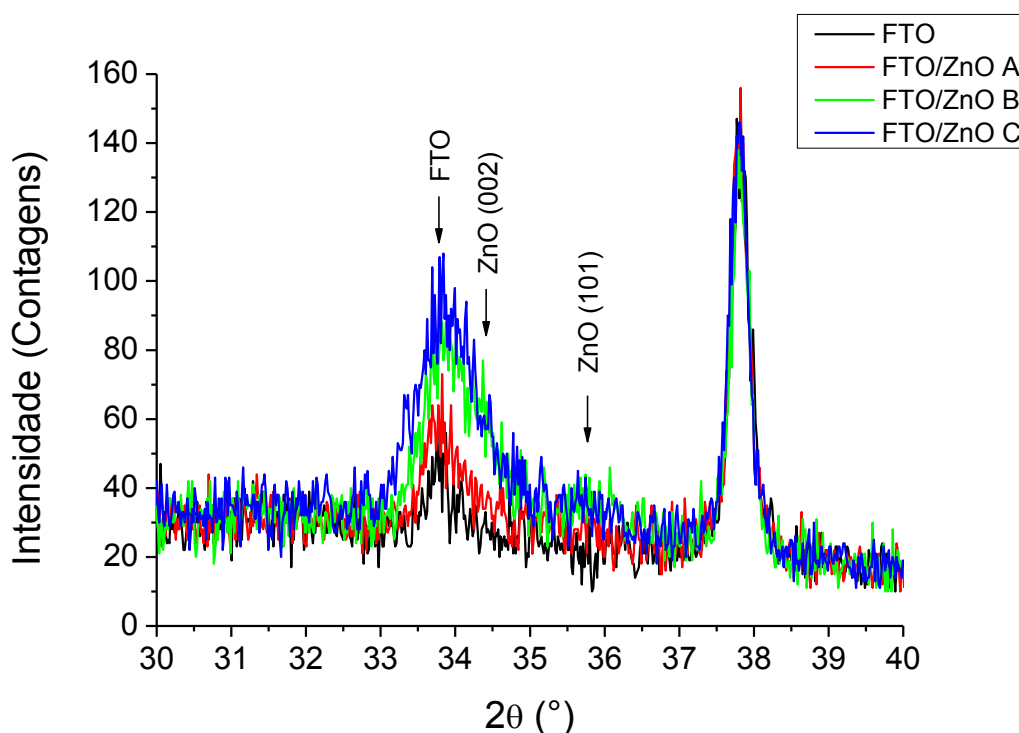


Figura 31: Difratogramas das amostras *as-deposited* de FTO/ZnO produzidas por aplicação das condições A, B e C.

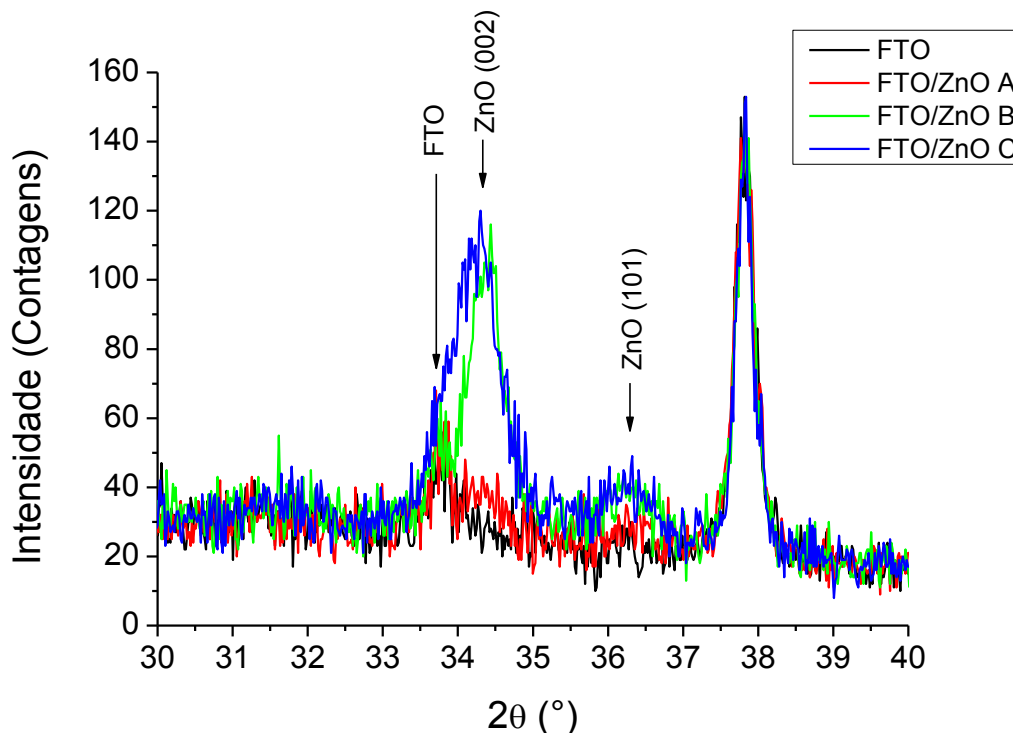


Figura 32: Difratogramas de raios-X das amostras tratadas termicamente de FTO/ZnO produzidas por aplicação das condições A, B e C.

3.2.2.4. Espectroscopia UV-Vis

A figura 33 mostra os espectros de UV-Vis das amostras de FTO/ZnO preparadas nas condições A, B e C *as-deposited* e após tratamento térmico.

O substrato transparente FTO utilizado nas deposições por pulverização catódica tem uma camada ativa na região UV e apresenta uma transmitância de cerca de 80 %, em concordância com o fabricante e a literatura⁵³. Após a deposição do filme de ZnO observa-se uma ligeira diminuição da transmitância das amostras, no entanto os vidros mantêm-se transparentes à maioria da luz visível.

Na zona de transição é possível observar um *red shift* quando comparamos o FTO ($E_g = 3.9$ eV) com o FTO/ZnO devido à presença do ZnO que tem um hiato ótico menor ($E_g = 3.4$ eV).

Após o tratamento térmico das amostras é possível observar uma mudança do perfil dos espectros, principalmente para o filme preparado na condição C com uma maior potência de deposição. Observa-se uma diminuição da transmitância a elevados comprimentos de onda para cerca de 70 %, em relação ao FTO (80 %), significando que a camada de ZnO depositada é transparente mas tem um ligeiro efeito de dispersar a luz.

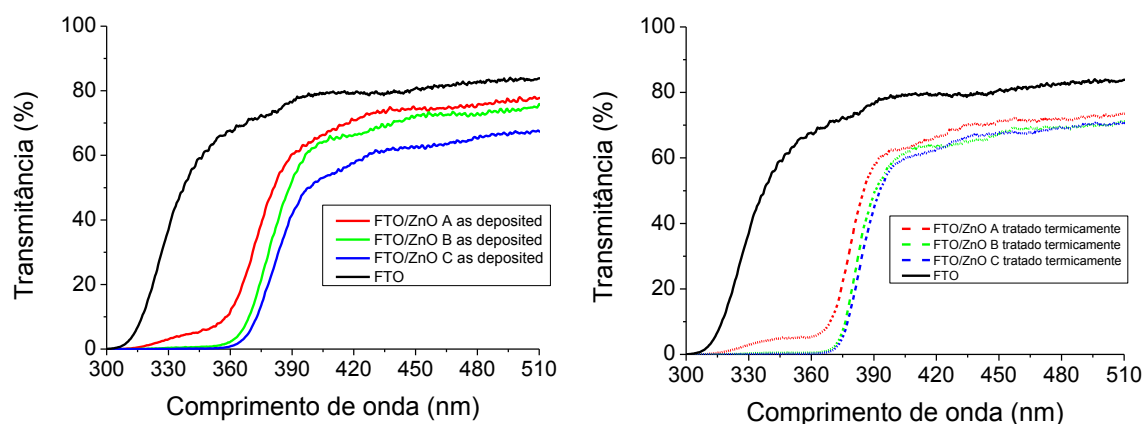


Figura 33: Espectros de UV-Vis das amostras de FTO e FTO/ZnO *as-deposited* e após tratamento térmico.

O cálculo da energia do hiato ótico do ZnO depositado é realizado através do método de Tauc (E_{phot} vs. $E_{\text{phot}}\alpha^{1/2}$), assumindo uma transição eletrônica direta²⁷ nas bandas de valência e condução do ZnO e os resultados são apresentados na figura 34.

Não se observam diferenças mensuráveis na energia do hiato ótico do ZnO após este sofrer tratamento térmico a 300 °C, o que não era esperado já que o tratamento térmico ao ar pode induzir o preenchimento de defeitos pontuais como lacunas de oxigênio na estrutura²². No entanto, a literatura refere que estas variações dependem da temperatura de aquecimento⁵⁴. Abaixo dos 360 °C, não se observam variações no hiato ótico com o tratamento térmico de um semiconductor como o ZnO.

Outros estudos reportam, para tratamentos térmicos até 800 °C, uma diminuição do valor de hiato ótico com a temperatura de aquecimento⁵⁵ e outros reportam que não existe um efeito significativo da temperatura de aquecimento nas propriedades óticas⁵⁶.

O valor determinado para as diferentes amostras preparadas neste trabalho por pulverização catódica nas diferentes condições de deposição, considerando uma transição direta para o SnO₂⁵⁷ e uma transição indireta para o ZnO, é cerca de 3.17-3.18 eV (Fig. 34), abaixo do valor geralmente reportado para o ZnO (3.4 eV)^{26 27}.

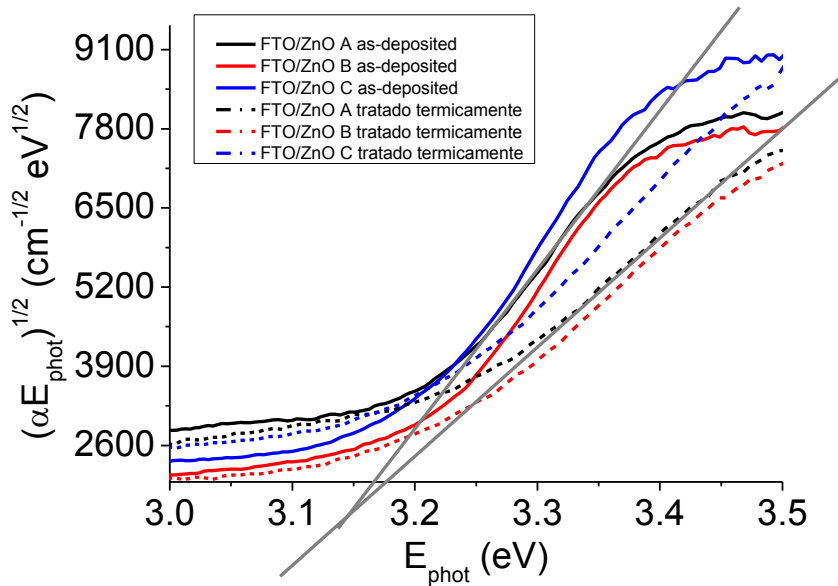


Figura 34: Representação gráfica da determinação do hiato ótico do ZnO depositado por pulverização catódica sobre FTO. As linhas rectas representam a extrapolação para a determinação do E_g .

3.2.2.5. Elipsometria

A elipsometria foi utilizada com o principal objetivo de determinar a espessura dos filmes finos de ZnO depositados por pulverização catódica através de um método ótico não-destrutivo para comparação com os determinados por SEM. A técnica determina valores de índice de refração (n), coeficiente de extinção (k) e espessura ótica (d) dos filmes analisados através de medidas da variação da amplitude (Ψ) e fase (Δ) da luz incidente.

A estratégia de tratamento dos dados consiste em procurar os valores de n , k e d , que (considerando um filme constituído por uma fase homogênea) correspondam a valores de Ψ e Δ calculados para cada ângulo de incidência, tão próximos dos experimentais quanto possível. Os materiais reais nunca são completamente isotrópicos (ou anisotrópicos) pelo que a coincidência perfeita de valores é impossível³⁷.

Na análise destes filmes tem necessariamente que se conhecer as propriedades óticas do material de base pois a luz atinge o substrato (os filmes são finos e pouco absorvedores ao comprimento de onda de 632.8 nm) e portanto também este afeta a polarização da luz tendo esse efeito que ser contabilizado nos cálculos.

Neste trabalho optou-se por medir o substrato (aos diferentes ângulos de incidência) virgem assim como a parte não recoberta das amostras contendo os filmes.

Como se pode ver pelos valores de índice de refração complexo apresentados nas tabelas 6 e 7, parece que os substratos expostos às condições a que os filmes foram preparados deverão ter sido um pouco afetados por essa exposição.

Assim, foram feitos os cálculos considerando as propriedades do material de base como sendo o substrato virgem e também os substratos expostos às condições de deposição.

Os resultados obtidos estão apresentados nas tabelas 6 e 7.

Tabela 6: Parâmetros elipsométricos obtidos assumindo filme sobre substrato de FTO.

Filme	n	k	d (nm)	$\delta_{\text{elli}} / ^\circ$
120/10 (A)	1.894	0	175	1.36
120/20 (B)	1.770	0	204	2.24
300/10 (C)	1.671	0.04	188	2.75

Tabela 7: Parâmetros elipsométricos obtidos assumindo filme sobre substrato afetado pelas condições de deposição.

Filme	n	k	d (nm)	$\delta_{\text{elli}} / ^\circ$
120/10 (A)	1.840	0	169	3.49
120/20 (B)	1.741	0	194	3.43
300/10 (C)	1.750	0.11	152	3.88

Ainda que os desvios registados por δ_{elli} sejam baixos, validando as premissas de que o material é isotrópico e homogêneo, estes são mais elevados no caso em que se considerou que o substrato foi afetado pelas condições de deposição.

Adicionalmente, um $k = 0.11$ indica um filme não muito transparente (k é diretamente proporcional ao coeficiente de absorção, α , o que não condiz com a simples observação a olho nu de que a amostra é transparente. Assim os resultados mais fiáveis serão aqueles considerando que o substrato não é alterado pela deposição – eventualmente ficará protegido de alterações pelo próprio filme que o cobre e simultaneamente protege.

Considerando então esses resultados temos que o filme C apresenta ligeiras imperfeições ao nível da sua estrutura eletrónica, revelando a existência de níveis eletrónicos em regiões energéticas capazes de absorver luz com energia inferior (1.96 eV ; $\lambda = 632.8$ nm) à das transições esperadas para este filme com um hiato de banda bastante mais elevado (3.1 eV).

Trata-se também do filme mais poroso dos três ensaiados pois é aquele que apresenta menor valor de n . Quando se comparam materiais com valores de k

semelhantes (como é o caso, zero ou muito perto disso), o valor de n é um indicador válido da densidade do material em termos relativos. Essa densidade aumenta na ordem $C < B < A$.

3.2.2.6. Estudos voltamétricos

- Estudo do par ferro/ferricianeto

O estudo do comportamento eletroquímico do par redox ferro/ferricianeto nos filmes de ZnO produzidos por pulverização catódica teve como objetivo compreender a capacidade destes filmes de diminuir a cinética de transferência de carga à sua superfície, logo tendo capacidade de bloquear possíveis correntes de recombinação do eletrólito com o substrato no sistema das DSC.

A figura 35 apresenta um voltamograma cíclico do par redox num substrato condutor de FTO. Podem observar-se dois picos A1 e C1 que correspondem, respetivamente à oxidação e redução do par redox. O resultado está em concordância com a transferência de um só elétron entre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

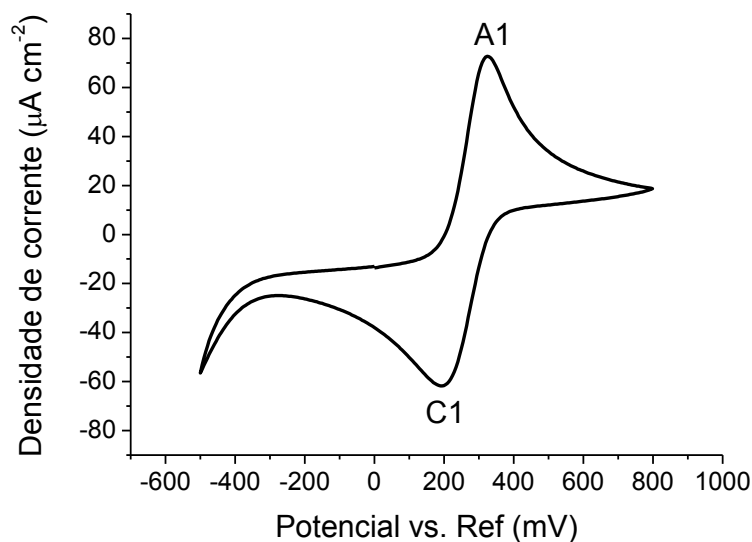


Figura 35: Voltamograma cíclico obtido com um eletrodo de FTO em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})]^{3-}$ 0.7 mM + Na_2SO_4 1 M a uma velocidade de 50 mV.s^{-1}

No entanto, ao realizar o mesmo ensaio num eletrodo revestido de ZnO por pulverização catódica, observa-se um decréscimo acentuado das correntes de oxidação e

redução do par redox de cerca de $\pm 80 \mu\text{A cm}^{-2}$ para $\pm 2 \mu\text{A cm}^{-2}$ – efeito bloqueador (Fig. 36).

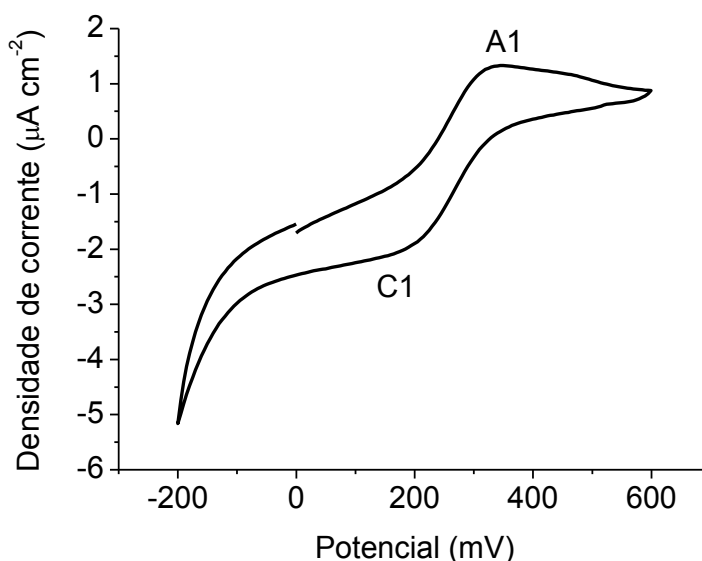


Figura 36: Voltamograma cíclico de obtido com um eletrodo de FTO/ZnO A em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 0.7 mM + Na_2SO_4 1 M a uma velocidade de 50 mV.s^{-1}

Este comportamento bloqueador observa-se para os três tipos de filmes produzidos por pulverização catódica: A, B e C.

Estes filmes finos de ZnO mostram uma redução do corrente dos processos de oxidação e redução do par redox, podendo ser atribuída a uma eventual diminuição da área disponível, da qual depende a corrente medida. Assumindo que não existe variação da área superficial, o que não parece plausível devido à morfologia nanoestruturada da superfície dos filmes, podemos também assumir uma contribuição da menor condutividade elétrica dos filmes de ZnO para explicar os resultados observados.

3.2.2.7. Estudos da região capacitiva

Foram registados voltamogramas cíclicos dos filmes de FTO e FTO/ZnO A e C, de maneira a comparar as respostas da corrente capacitiva destes filmes, associando-os à variação da área superficial e da rugosidade (Fig. 37).

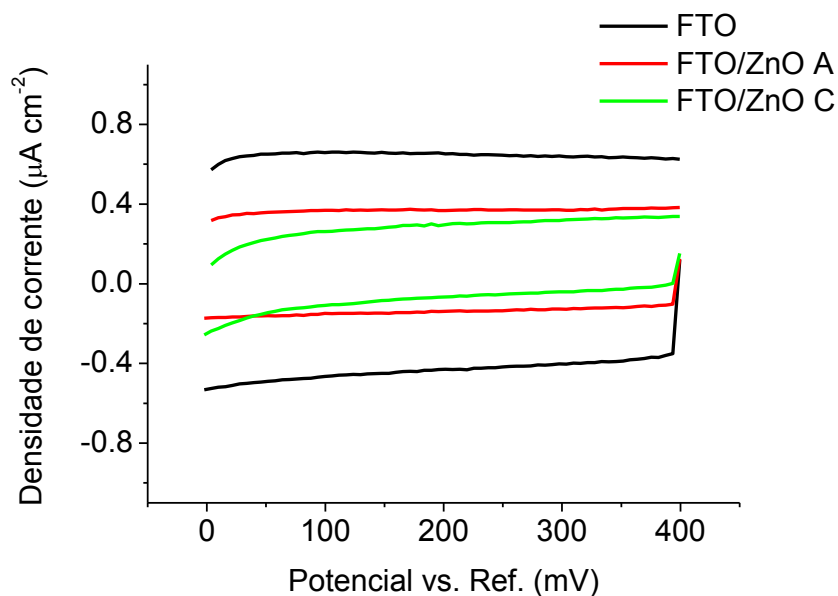


Figura 37: Voltamogramas cíclicos registados a uma velocidade de 60 mV.s^{-1} na região capacitiva de eléctrodos de FTO e FTO/ZnO A e C.

Podemos observar pela análise da figura 37, um comportamento capacitivo dos eléctrodos na região de potencial analisada, pelo aspeto retangular das curvas, o que significa que com a variação do potencial, a corrente mantém-se constante.

Também podemos observar uma diminuição das correntes capacitivas na série, o que pode ser atribuído a uma diminuição da área superficial dos eléctrodos de FTO, após o seu revestimento com ZnO depositado por pulverização catódica. No entanto, é de referir que os resultados de elipsometria sugerem que o filme de ZnO produzido nas condições C apresenta maior porosidade.

4. Eletrodeposição de nanoestruturas 1D-ZnO

4.1. Aspectos gerais

De forma a compreender o processo de eletrodeposição do ZnO foi necessário realizar um estudo voltamétrico prévio do sistema de eletrodeposição.

O objetivo foi estudar a resposta do substrato utilizado nas eletrodeposições (vidro FTO revestido com ZnO por pulverização catódica) e o comportamento eletroquímico das espécies eletroativas presentes em solução e no substrato: O_2 , NO_3^- , SnO_2 , Zn^{2+} e H_2O .

A figura 38 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos entre 100 e -1500 mV vs Ag/AgCl a uma velocidade de varrimento de 10 mVs^{-1} com o eléctrodo de FTO/ZnO nas condições utilizadas na eletrodeposição do ZnO. Para comparação indicam-se também os resultados obtidos com o eléctrodo de FTO.

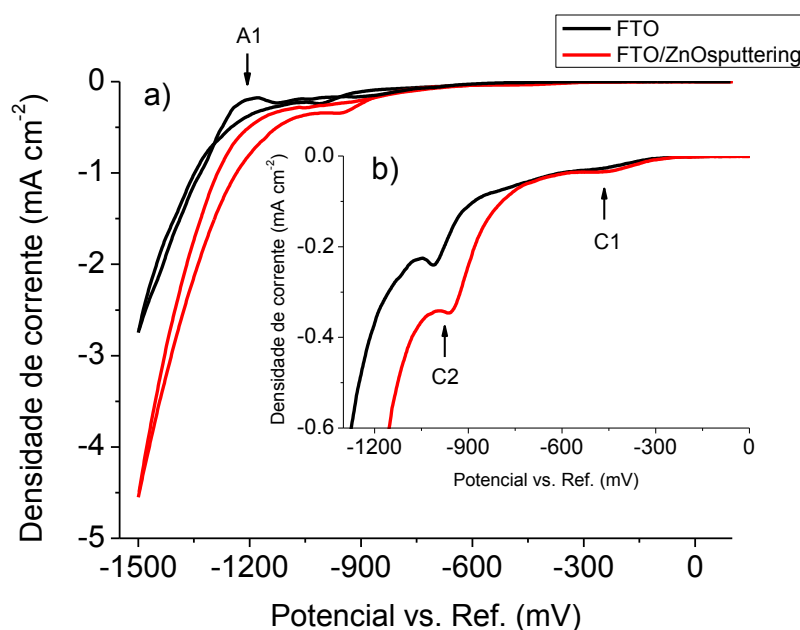


Figura 38: Voltamogramas cíclicos para os eléctrodos de FTO e FTO/ZnO de área geométrica $1,5 \text{ cm}^2$, em $Zn(NO_3)_2$ 1 mM + KNO_3 100 mM a 70°C . Velocidade de varrimento de 10 mVs^{-1} (b) Ampliação dos voltamogramas lineares (varrimentos catódicos) na região de potencial de 0 a -1300 mV vs Ag/AgCl.

Os dois voltamogramas apresentam dois picos catódicos C1 e C2 a cerca de -500 e -1000 mV vs Ag/AgCl, respetivamente. Para além disso, o voltamograma obtido com o elétrodo de FTO apresenta um pico anódico A1 enquanto que o voltamograma obtido com FTO/ZnO não apresenta picos anódicos.

Comparativamente, verifica-se que o voltamograma realizado no substrato revestido com ZnO apresenta maior densidade de corrente devido ao fato de poder haver um comportamento catalisador por parte da base de ZnO. Os picos catódicos também apresentam um ligeiro desvio para potenciais menores (menor energia necessária).

A análise da série eletroquímica dos vários processos possíveis pode ajudar-nos a interpretar os dados observados (Tabela 8).

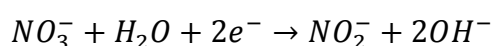
Tabela 8: Valores dos potenciais padrão de redução para as reações selecionadas.

Reação	E ⁰ (mV vs SHE)	E ⁰ (mV vs Ag/AgCl)
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	401	171
$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	151	-79
$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^-$	10	-220
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-138	-368
$Zn^{2+} \rightarrow Zn$	-762	-992
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	-828	-1058

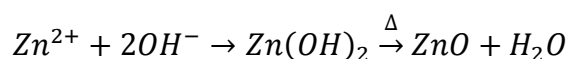
A série eletroquímica apresentada (Tabela 8), ordena por ordem crescente de potencial padrão de redução, E⁰, as reações possíveis no sistema em estudo, ou seja, indica que o oxigénio molecular dissolvido em solução apresenta a maior facilidade para ser reduzido, seguido das espécies nitrato e dos iões zinco (II).

Isto permite-nos atribuir o pico C1 à redução do oxigénio molecular e o pico C2 à redução dos iões nitrato. Esta observação vai de encontro ao mecanismo proposto para a formação eletroquímica do ZnO a partir de um precursor nitrato⁵⁸:

1^o passo (electroquímico)



2^o passo (químico)



O primeiro passo envolve uma reação eletroquímica de redução à superfície do eletrodo de FTO/ZnO com o objetivo de produzir íons hidróxido. Estes íons hidróxido, na presença de íons zinco, precipitam na forma de hidróxido de zinco que desidrata imediatamente a óxido de zinco sob o efeito da temperatura. Esta reação de precipitação é favorecida em detrimento da redução dos íons zinco, não se observando formação de zinco metálico.

Um dos objetivos de utilizar um substrato revestido com ZnO era obter uma base adaptada para o crescimento eletroquímico de nanopilares de ZnO de modo a maximizar a área superficial disponível pela modificação de duas propriedades principais – aumento da densidade superficial e diminuição do diâmetro dos nanopilares.

Adicionalmente, pode observar-se na figura 39, as diferenças no crescimento eletroquímico das nanoestruturas de ZnO sobre um substrato de FTO e um de FTO/ZnO. Nesta figura é possível observar o crescimento de nanopilares de ZnO à superfície dos substratos de FTO (Fig. 39 b) e FTO/ZnO (Fig. 39 a). O crescimento no substrato FTO/ZnO origina uma maior quantidade de nanopilares com menor diâmetro, quando comparado ao crescimento sobre FTO, o que significa que se a superfície modificada condiciona o crescimento dos nanopilares, resultando numa maior área superficial. O revestimento de ZnO por pulverização catódica permite o crescimento de uma maior quantidade de nanopilares com menor diâmetro.

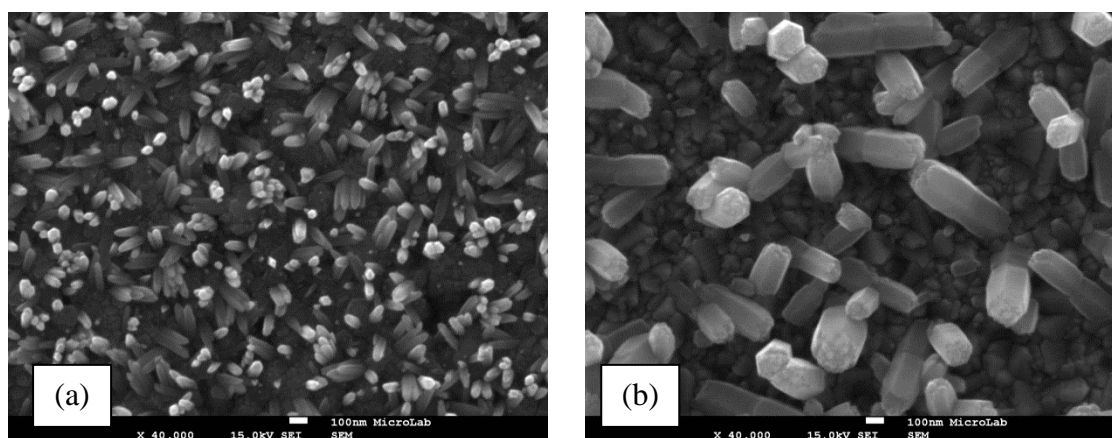


Figura 39: Imagens de SEM da superfície de eletrodos de FTO/ZnO (a) e FTO (b), após ensaios de voltametria cíclica. Ampliação de 40,000 ×.

Quando se realiza o voltametria cíclica num substrato de FTO, observa-se um pico anódico, que indica oxidação de espécies metálicas formadas durante o varrimento catódico.

A polarização de um substrato de FTO a um potencial > -1300 mV gera a redução do Sn(IV) a estanho, conforme detetado por DRX (Fig. 40).

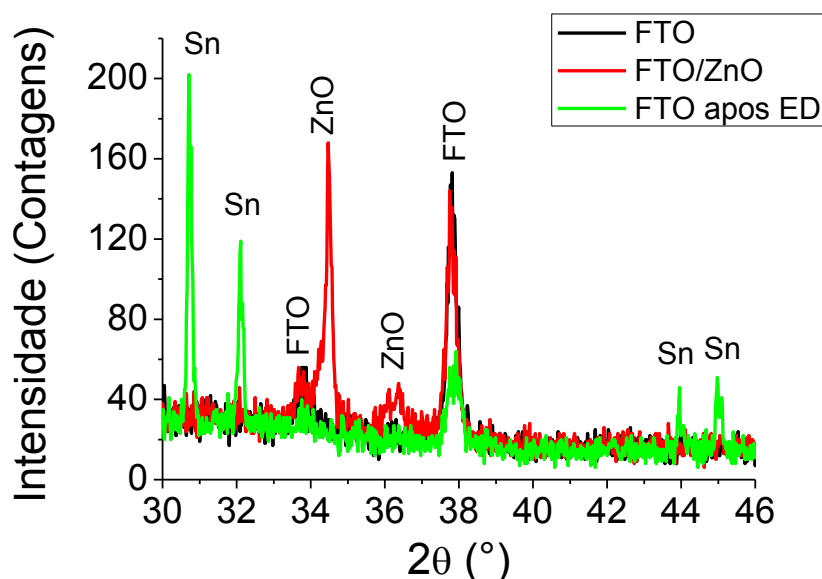


Figura 40: Difratograma de raios-X de uma amostra de FTO virgem, FTO/ZnO A e FTO após eletrodeposição em condições experimentais semelhantes.

O substrato de FTO tem menor estabilidade eletroquímica quando comparado com o substrato de FTO revestido com ZnO por pulverização catódica.

Podemos, então, concluir que a polarização catódica dos elétrodos de FTO e FTO revestido leva à redução das espécies oxigénio e nitrato, com a produção de iões hidróxido necessários para a precipitação e crescimento de estruturas de ZnO à superfície dos elétrodos. Este fenómeno ocorre principalmente a partir dos -1000 mV vs Ag/AgCl para a redução da fonte principal de hidróxido, os iões nitrato. Até ao limite catódico de -1500 mV, não se observa formação de fases metálicas indesejáveis no substrato revestido, enquanto no substrato de FTO, observa-se um pico anódico indicativo da oxidação de espécies metálicas formadas durante a polarização catódica.

4.2. Efeito do pré-tratamento térmico

4.2.1. Condições experimentais

As condições experimentais escolhidas para a preparação dos substratos modificados de FTO/ZnO são descritas em detalhe no capítulo 3.

Após a modificação, os substratos foram submetidos a um perfil de aquecimento (Fig. 41) de 300 °C durante 3 h ao ar e, de seguida, foi realizada a eletrodeposição de ZnO aos potenciais de -1200 e -1300 mV vs Ag/AgCl num substrato *as-deposited* e num substrato tratado termicamente, para comparação.

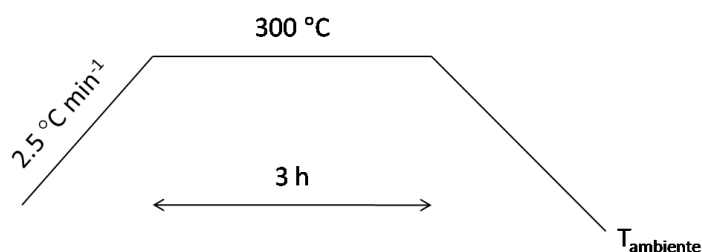


Figura 41: Perfil de aquecimento aplicado aos substratos de FTO revestidos com ZnO por pulverização catódica.

Os depósitos obtidos foram analisados por SEM e a densidade superficial dos nanopilares foi comparada antes e após o aquecimento do substrato, com o objetivo de determinar a influência do tratamento térmico da base no posterior crescimento eletroquímico dos nanopilares.

4.2.2. Resultados experimentais

4.2.2.1. Transientes de eletrodeposição

O transiente de eletrodeposição representa a evolução da corrente, medida no eléctrodo de trabalho (FTO/ZnO), durante a aplicação do potencial de deposição (1 h) (Fig. 42).

Nos primeiros 10 s é aplicado o *ocp* (*open circuit potential* – potencial de circuito aberto) (Fig. 42), um potencial de equilíbrio em que a corrente medida é perto de zero, seguido da aplicação do potencial de deposição durante 1h.

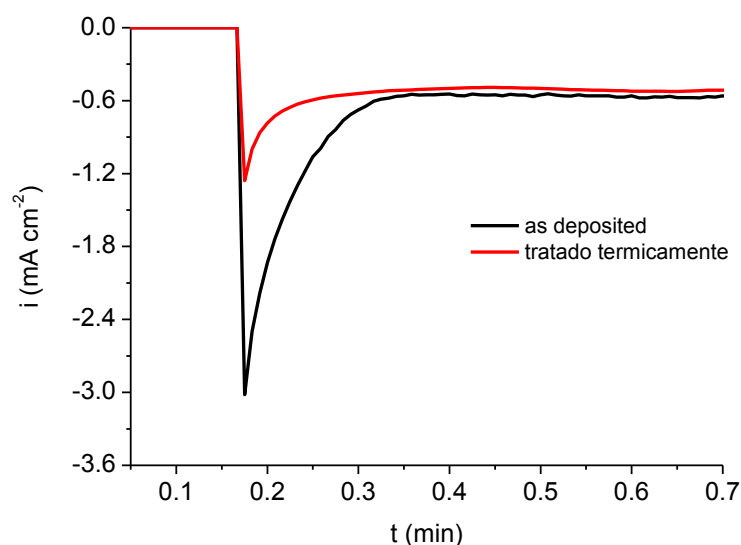


Figura 42: Transiente da eletrodeposição por aplicação de -1200 mV vs Ag/AgCl num substrato FTO/ZnO *as-deposited* (preto) e num substrato tratado termicamente (vermelho).

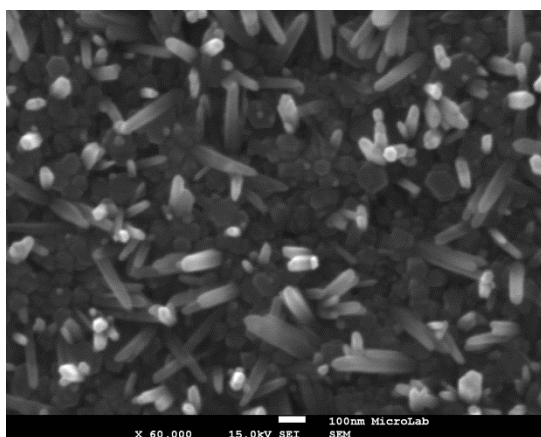
Ao fim de 10 s é possível observar um aumento drástico e repentino da corrente, denominado de descarga, que tem origem na carga acumulada na dupla camada elétrodo/eletrólito que se reorganiza repentinamente devido à aplicação do potencial de deposição. A partir daí, observa-se um diminuir da corrente, correspondente ao novo equilíbrio das cargas na dupla camada até a corrente estabilizar num patamar que representa o crescimento dos nanopilares com o tempo. Este patamar mantém-se mais ou menos constante, assumindo que não existem contribuições perturbadoras da rede elétrica durante todo o tempo do ensaio.

4.2.2.2. Microscopia eletrónica de varrimento

A comparação da densidade superficial de nanopilares eletrodepositados nas superfícies *as-deposited* e tratada termicamente foi realizada através da análise das imagens de SEM.

Nas figuras 43 e 44 estão representadas as imagens de SEM do crescimento eletroquímico dos nanopilares de ZnO sobre as superfícies preparadas pulverização catódica, por aplicação de um potencial de deposição de -1200 mV (Fig. 43) e -1300 mV (Fig. 44) vs Ag/AgCl.

Crescimento sobre superfície *as-deposited*



Crescimento sobre superfície tratada termicamente

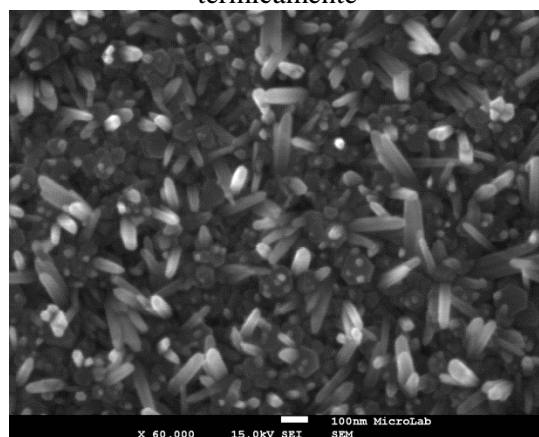
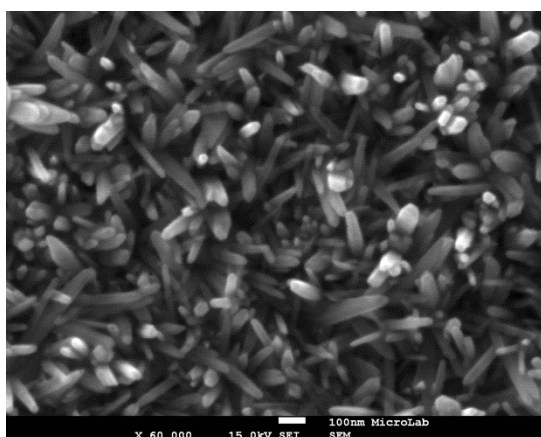


Figura 43: Eletrodeposição a -1200 mV vs Ag/AgCl sobre uma superfície de FTO/ZnO preparada na condição A, antes e após tratamento térmico.

Crescimento sobre superfície *as-deposited*



Crescimento sobre superfície tratada termicamente

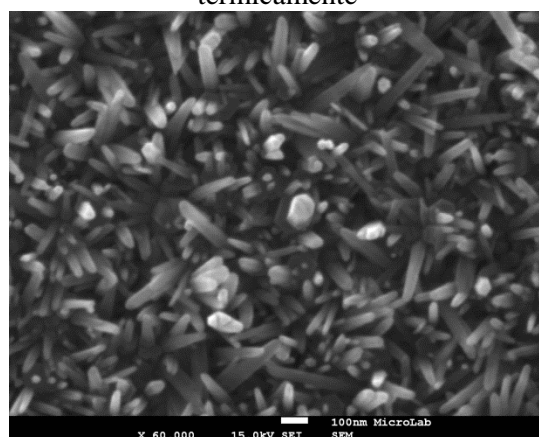


Figura 44: Eletrodeposição a -1300 mV vs Ag/AgCl sobre uma superfície de FTO/ZnO preparada na condição A, antes e após tratamento térmico.

Analisando a figura 43, é possível observar uma maior cobertura do substrato por parte dos nanopilares quando o crescimento é realizado numa base tratada termicamente.

Tal como discutido anteriormente no capítulo 2, a caracterização dos substratos após o aquecimento do revestimento com ZnO por pulverização catódica, revela um aumento da cristalinidade/organização em termos estruturais do ZnO e, morfologicamente, uma diminuição das fronteiras de grão superficiais que leva a uma diminuição da rugosidade RMS determinada por AFM. Estes fatores contribuem para as maiores densidades de pilares observadas nas imagens correspondentes aos depósitos realizados sobre bases tratadas termicamente.

Na figura 44 não é tão óbvio o efeito do tratamento térmico da base, porque o potencial de deposição é maior ($-1300 \text{ mV} > -1200 \text{ mV}$), logo a energia fornecida ao sistema é maior, o que leva a uma maior taxa de produção eletroquímica de íons hidróxido, resultante numa maior cobertura do substrato pelos nanopilares.

Na tabela 9 são apresentados os valores da carga de deposição para os ensaios apresentados nas figuras acima. Pode-se observar que esta aumenta em ambos os casos com o aumento de potencial, o que se deve ao aumento da conversão eletroquímica dos íons nitrato em íons hidróxido. Não se observam diferenças significativas nestes valores quando comparamos o crescimento num substrato *as deposited* e num substrato tratado termicamente.

Tabela 9: Carga de eletrodeposição e propriedades morfológicas dos depósitos obtidos em substratos *as deposited* e tratados termicamente.

E_{dep} (mV vs Ag/AgCl)	Q (C cm^{-2})	Diâmetro médio (nm)	Densidade superficial (NRs μm^{-2})	Substrato
-1200	-2.2	38.0 ± 11	71	<i>As deposited</i>
-1300	-4.9	38.5 ± 12	111	
-1200	-2.5	39.8 ± 11	72	Tratado termicamente
-1300	-3.9	39.2 ± 12	106	

4.3. Efeito do potencial de deposição

4.3.1. Condições experimentais

As condições experimentais escolhidas para a preparação dos fotoânodos tiveram em consideração os resultados voltamétricos apresentados em 4.1 e estudos realizados anteriormente pelo nosso grupo de investigação.

Foi realizado um estudo do efeito do potencial de deposição em substratos FTO/ZnO (tratados termicamente). Na tabela 10 encontra-se um resumo das condições experimentais de eletrodeposição.

Tabela 10: Resumo das condições experimentais de eletrodeposição.

Perfil	E_{dep} (mV vs Ag/AgCl)
A	-1200
B	-1300
C	-1450

Na análise morfológica das amostras de ED preparadas, foram monitorizados dois parâmetros principais: diâmetro do nanopilar e densidade superficial (número de nanopilares por área geométrica de deposição).

Os eletrodepósitos obtidos por aplicação dos três potenciais de deposição, foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM).

4.3.2. Resultados experimentais

4.3.2.1. Microscopia eletrônica de varrimento

A caracterização morfológica dos eletrodepósitos de ZnO, preparados por aplicação de diferentes potenciais de deposição foi realizada por SEM, esta técnica permite obter informação sobre a morfologia dos depósitos, a distribuição de diâmetro dos nanopilares e a espessura (quando observado em corte transversal).

Na figura 45 estão representadas as imagens de SEM dos eletrodepósitos de ZnO obtidos por aplicação dos perfis A, B e C num substrato FTO/ZnO B tratado termicamente.

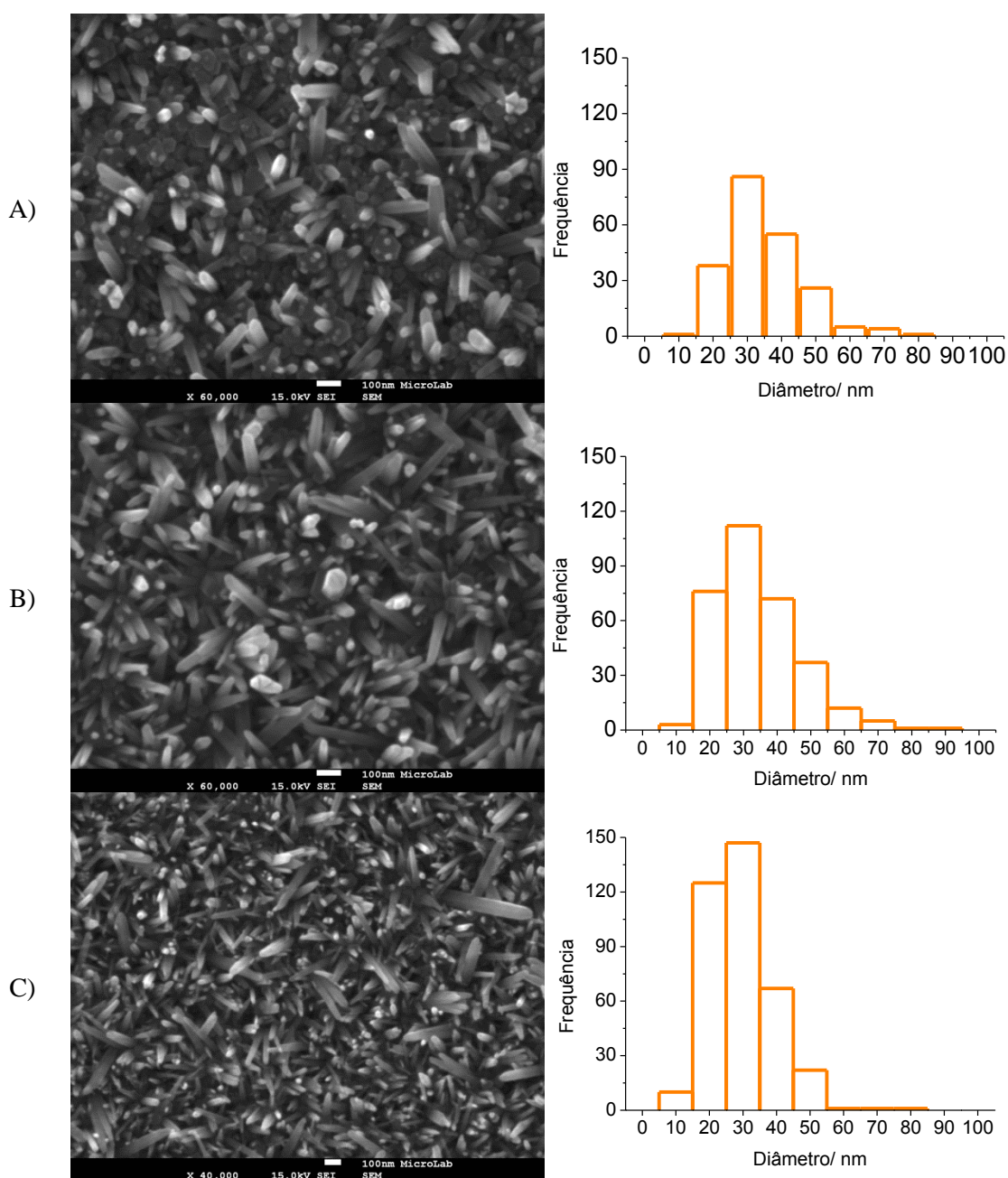


Figura 45: Imagens de SEM dos eletrodepósitos de ZnO preparados por aplicação de (A) -1200 mV, (B) -1300 mV e (C) -1450 mV vs Ag/AgCl num substrato de FTO revestido e tratado termicamente.

Ao comparar as imagens apresentadas na figura 45, é possível observar a presença de uma morfologia dominante de nanopilares, sendo que com o aumento do potencial catódico de deposição, observa-se uma maior quantidade de nanopilares à superfície.

A análise das imagens de SEM através do software *ImageJ*, permite-nos medir o diâmetro dos nanopilares e construir a distribuição de tamanhos observada na figura 45,

tal como calcular o diâmetro médio e a densidade superficial de nanopilares (Tabela 11).

Tabela 11: Valores de diâmetro médio e densidade superficial para os eletrodepósitos obtidos por aplicação dos perfis A, B e C.

Perfil	Diâmetro médio (nm)	Densidade superficial (NRs μm^{-2})
A	39.8 ± 11	72
B	38.5 ± 12	111
C	34.2 ± 10	125

É possível observar um aumento da densidade superficial dos nanopilares à superfície do substrato com o aumento da potencial de deposição aplicado, com uma ligeira diminuição do diâmetro médio de pilar.

Estes valores de diâmetro estão em concordância com os valores do tamanho de grão à superfície do ZnO depositado por pulverização catódica, determinados por AFM (Capítulo 3).

Foi observado um comportamento semelhante para as deposições realizadas por aplicação dos perfis A, B e C nos diferentes substratos obtidos por modificação do FTO por pulverização catódica.

4.4. Efeito das condições de pulverização catódica

4.4.1. Condições experimentais

As condições experimentais escolhidas para a preparação dos substratos modificados de FTO/ZnO por pulverização catódica reativa são descritas em detalhe no capítulo 3 e em baixo na tabela 12.

Tabela 12: Resumo das condições experimentais de pulverização catódica.

Condição	Potência (W)	Tempo (min)
A	120	10
B	120	20
C	300	10

Foi realizado um estudo do efeito das condições de pulverização catódica, ou seja, da natureza da base/*seed layer* de ZnO no crescimento eletroquímico dos nanopilares de ZnO.

Para tal, foram realizados ensaios de eletrodeposição a -1450 mV vs. Ag/AgCl durante 1 h nos três diferentes substratos, preparados nas condições A, B e C. O objetivo foi determinar qual a base mais adequada para o crescimento eletroquímico destas nanoestruturas, com vista à sua aplicação em células solares sensibilizadas por corante.

Os principais parâmetros monitorizados foram o diâmetro e a densidade superficial dos nanopilares dos depósitos. Foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X e espectroscopia de UV-Vis para analisar em mais detalhe as propriedades estruturais e óticas dos depósitos.

4.4.2. Resultados experimentais

4.4.2.1. Transientes de eletrodeposição

A análise dos transientes da figura 46 mostra-nos as diferenças na eletrodeposição nas três diferentes bases produzidas por deposição de ZnO no substrato de FTO.

A base B apresenta a densidade de corrente mais elevada, ou seja, a taxa de deposição foi mais elevada, levando a crer que o filme eletrodepositado terá mais densidade de nanopilares, o que se pode concluir através da análise SEM.

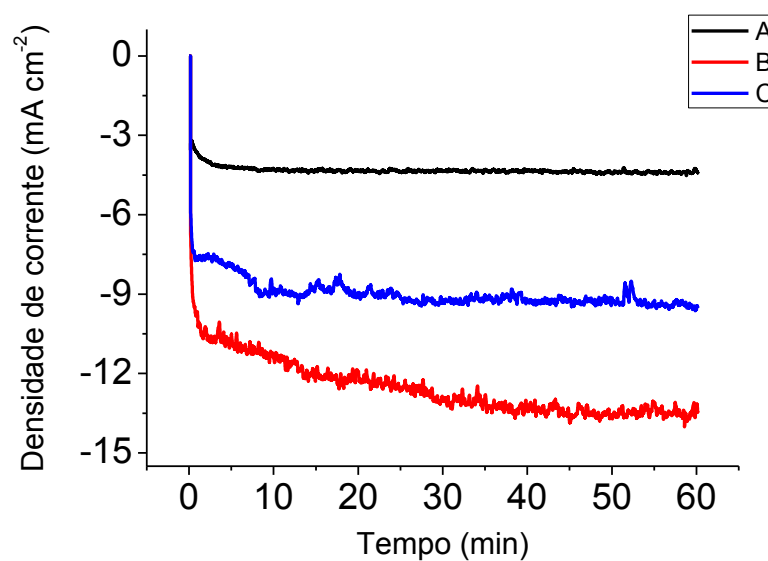


Figura 46: Transientes de eletrodeposição em substratos de FTO ZnO preparados nas condições A, B e C.

4.4.2.2. Microscopia eletrônica de varrimento

Na Figura 47 pode-se observar o resultado da eletrodeposição sobre as três diferentes bases de pulverização catódica preparadas.

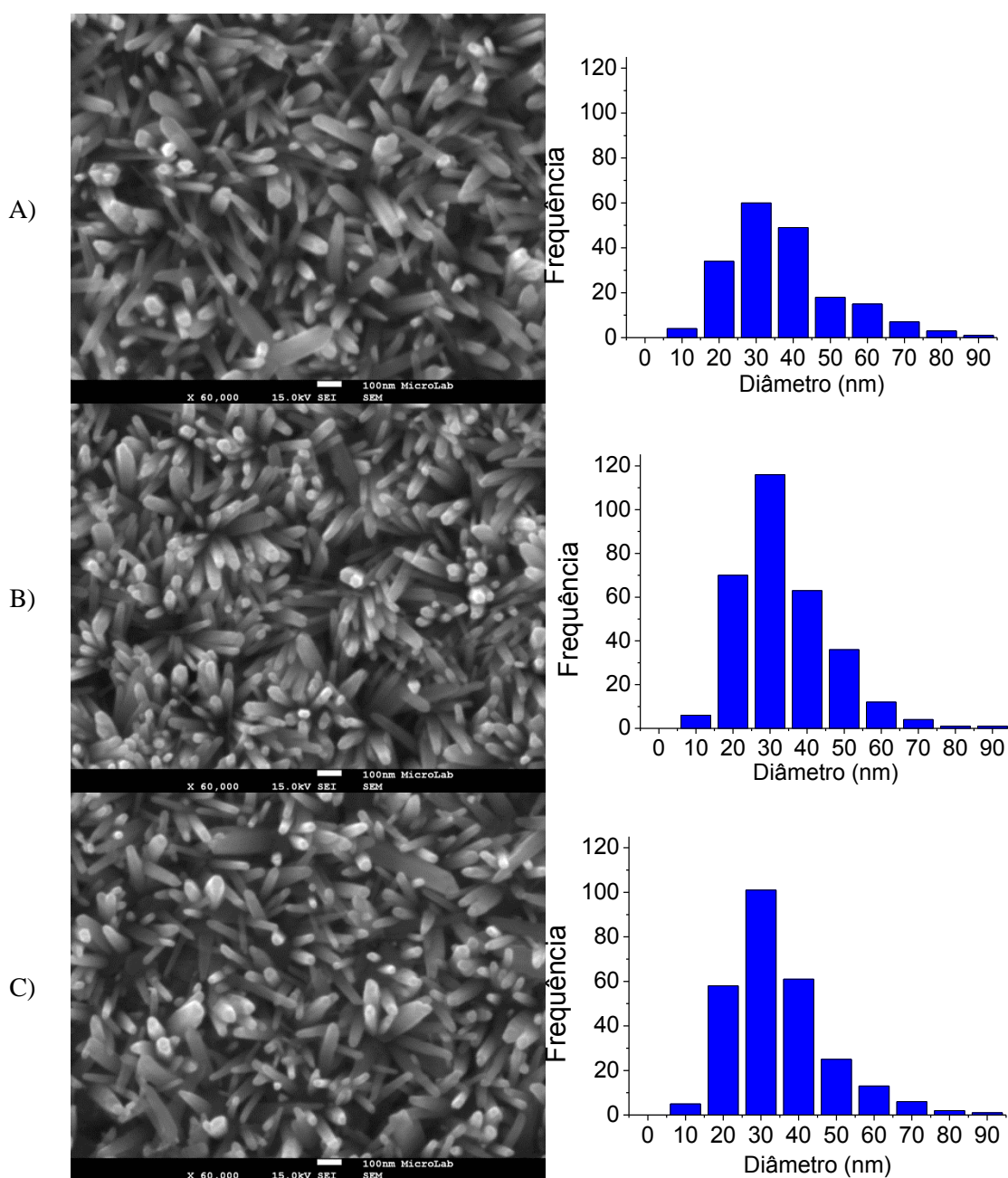


Figura 47: Eletrodeposição das bases de pulverização catódica preparadas nas condições A, B e C. Distribuição estatística do diâmetro dos nanopilares.

Podemos observar em todas as amostras, uma cobertura total da base por parte dos nanopilares, com uma elevada quantidade de nanopilares sem ocorrência de junção destes.

Apesar da grande quantidade, observa-se ainda que muitos dos nanopilares crescem de maneira tombada, um pouco aquém do crescimento axial pretendido

provavelmente devido ao condicionamento da base de ZnO que obriga ao crescimento nas direções observadas.

O diâmetro médio em todas as amostras ronda os 39 ± 11 nm, sendo que o depósito obtido por crescimento numa base de ZnO preparada a 120 W durante 20 min (condição B) apresentou a densidade superficial mais elevada de $163 \text{ NRs } \mu\text{m}^{-2}$.

4.4.2.3. Difração de raios-X

A caracterização estrutural das nanoestruturas eletrodepositadas foi realizada através da técnica de difração de raios-X. Com esta técnica, podemos obter informação sobre a cristalinidade do material depositado, bem como a orientação cristalográfica predominante.

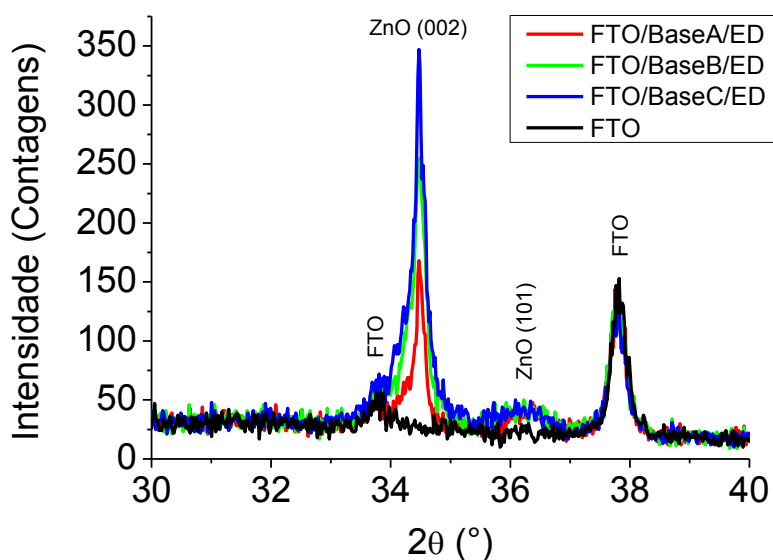


Figura 48: Difratoograma de Raios-X das amostras obtidas por eletrodeposição em diferentes substratos de pulverização catódica. Comparação com o FTO.

As riscas de difração observadas para os depósitos correspondem à estrutura do tipo wurtzite do ZnO (Fig. 48).

Ao comparar os diferentes depósitos, conclui-se que o plano de orientação preferencial é o (002) (Fig. 48), que corresponde ao eixo axial de crescimento observado na caracterização morfológica por SEM.

4.4.2.4. Espectroscopia de UV-Vis

A figura 49 representa os espectros de UV-Vis dos elétrodos de FTO/ZnO após electrodeposição de nanopilares de ZnO. Os elétrodos apresentam uma transmitância elevada, 50 – 70 %, a elevados comprimentos de onda, o que significa que mantêm transparência à radiação (importante para a sua aplicação como fotoânodos em DSCs).

A menores comprimentos de onda observa-se uma diminuição súbita da transmitância, que corresponde à absorção da radiação incidente com energia igual ou maior que o hiato ótico do material.

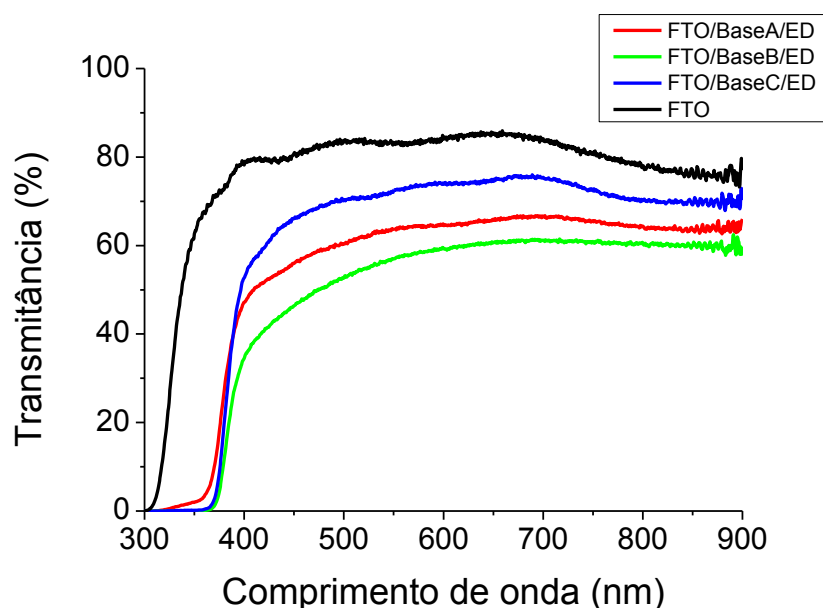


Figura 49: Espectros de UV-Vis das amostras de FTO/ZnO após ED a 1450 mV vs Ref durante 1 h.

O cálculo do hiato ótico do material (Fig. 50) foi realizado através do método de Tauc. Considerando uma transição direta para o SnO_2 e uma transição indireta para o ZnO, estimaram-se os valores de 3.1 eV e 3.6 eV, respectivamente, que estão um pouco abaixo do reportado pela literatura mas ainda assim dentro do esperado para estes materiais.

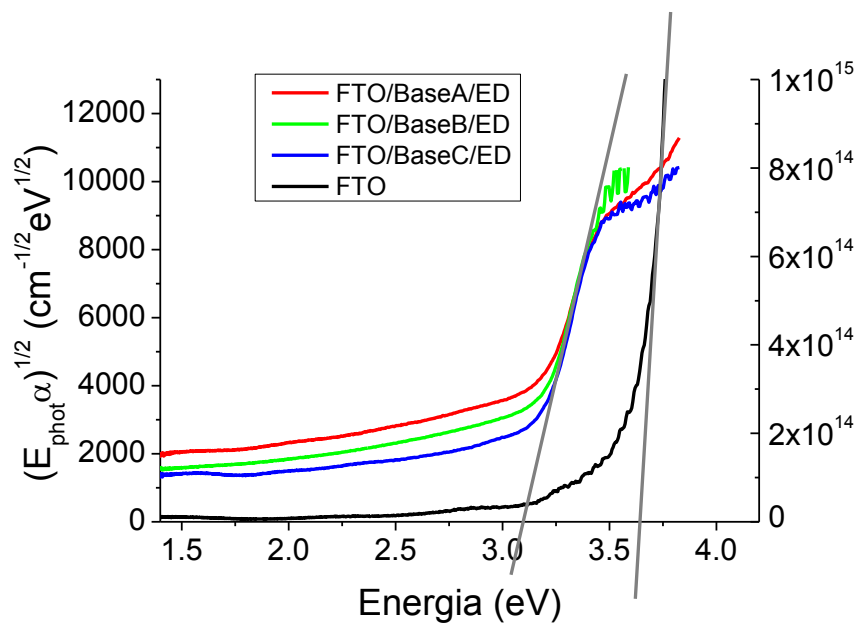


Figura 50: Representação gráfica da determinação do hiato ótico do FTO e do ZnO eletrodepositado sobre FTO/ZnO. As linhas rectas representam a extrapolação para a determinação do E_g .

5. Conversão fotoeletroquímica de energia

5.1. Aspetos gerais

O ZnO é um material semicondutor com caráter nativo do tipo-*n* e hiato ótico de cerca de 3.4 eV, que apresenta propriedades favoráveis à sua aplicação em dispositivos de conversão energética como contacto transparente do tipo-*n*. Por si só, este material absorve radiação na gama do ultravioleta, sendo necessário acoplar à sua superfície um corante, que permite a absorção da gama de radiações do visível de maneira a maximizar a energia obtido da luz solar.

A sensibilização é o processo que decorre da adsorção química de uma monocamada de corante à superfície do semicondutor de maneira a que este se torne sensível à radiação visível.

Os corantes orgânicos e organometálicos possuem grupos funcionais que interagem com a superfície do óxido semicondutor de maneira a permitir a injeção de eletrões excitados pela absorção da radiação visível.

Um dos problemas associados ao ZnO durante o processo de sensibilização é a sua fraca interação com os corantes existentes no mercado que são desenvolvidos tendo em vista os dispositivos que utilizam TiO₂ e não o ZnO como material semicondutor²⁶. A interação do corante com o ZnO pode levar à formação de agregados de corante e até à dissolução do ZnO⁵⁹.

A solução para este problema pode passar por sintetizar corantes que apresentem uma interação mais eficiente com a superfície, ou seja, com grupos funcionais que diminuam a ocorrência de dissolução do material e formação de agregados do corante⁶⁰.

Outra das soluções possíveis é a utilização de solventes ou misturas de solventes com que induzam mudanças no próprio processo de adsorção dos corantes à superfície do semicondutor e previnam a formação de agregados permitindo a estabilização de uma só monocamada à superfície do semicondutor⁶¹.

5.2. Montagem e Caracterização de DSCs de ZnO

5.2.1. Condições experimentais

Procedeu-se à sensibilização dos filmes nanoestruturados de ZnO em soluções 0.5 mM do corante organometálico *Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II)*, comercialmente conhecido como N719 (Fig. 51). Este corante apresenta 4 grupos de ancoragem carboxilato e é largamente utilizado em estudos de dispositivos DSC envolvendo como ânodo, TiO₂.

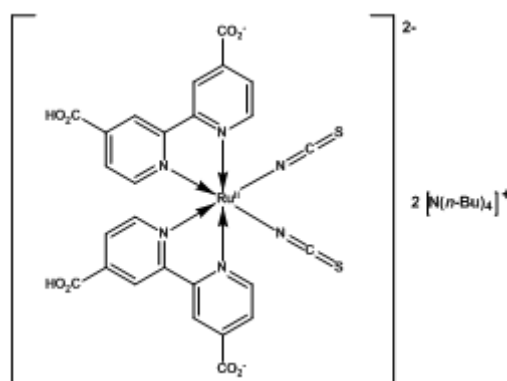


Figura 51: Imagem da molécula do corante N719. (Adaptado de⁶²)

Mergulharam-se os filmes de ZnO numa solução de N719 0.5 mM durante 2h e procedeu-se à sua lavagem posterior com o solvente utilizado na solução do corante e secagem com fluxo de azoto. Utilizaram-se duas soluções de N719 com diferentes solventes: etanol e uma mistura de etanol e água (1:1).

Após a sensibilização, os filmes de ZnO sensibilizados com o N719 – denominados fotoânodos – foram utilizados na montagem de DSCs com um contra-elétrodo de platina e um eletrólito líquido de I⁻/I₃⁻ (0.5 M LiI + 0.05 M I₂ + 0.1 M TBP) (Fig. 2).

Os contra-eléttodos (CE) de platina foram produzidos por deposição de um filme fino de platina de cerca de 10 nm em substratos de FTO por Evaporação Térmica assistida por Canhão de Eletrões. Os CE foram posteriormente tratados termicamente a 450 °C durante 1 h em mufla de modo a garantir uma melhor ligação e maior estabilidade mecânica entre o filme de platina e o substrato de FTO⁶³.

O eletrólito líquido de iodeto/triiodeto (I^-/I_3^-), foi preparado por dissolução de iodo e iodeto de lítio em acetonitrilo seco. Este é o mais comum em células solares devido à sua estabilidade química ao longo do tempo, ao potencial redox mais negativo que permite a regeneração do corante e ao fato de não reagir com os outros componentes da célula¹⁶.

5.2.2. Resultados experimentais

Na figura 52, podem observar-se as amostras de ZnO eletrodepositado sobre o substrato de FTO/ZnO. As diferenças entre a sensibilização em solução etanólica e solução etanol/água são facilmente observáveis: as amostras sensibilizadas numa solução etanólica de N719 apresentam uma cor mais intensa que as sensibilizadas numa solução etanol/água de N719, levando a crer que existe uma maior quantidade de corante presente nas primeiras e indicando que a composição do solvente utilizado no banho de sensibilização tem efeito no processo de adsorção do corante à superfície do ZnO, o que já foi estabelecido em alguns trabalhos de investigação⁶¹.

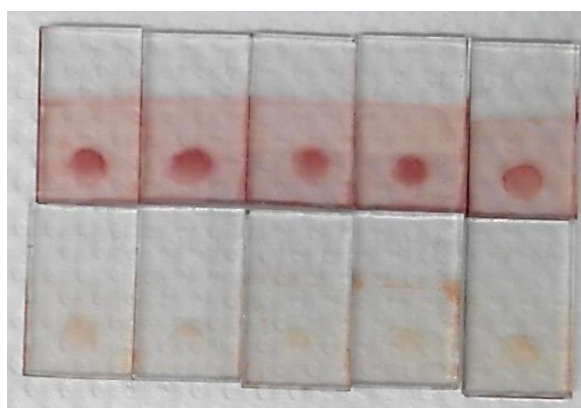


Figura 52: Fotografia das amostras de ZnO imediatamente após sensibilização com N719 em solução etanólica (cima) e em solução EtOH/H₂O (baixo).

De modo a avaliar o comportamento destas amostras em célula (Fig. 53) e perceber o efeito do processo de sensibilização na *performance* da célula, foram montadas DSCs com estas amostras e foram caracterizadas através de curvas i-V, resposta espectral e espectroscopia de impedância eletroquímica. A área de ZnO exposta ao eletrólito é de 0.2 cm².

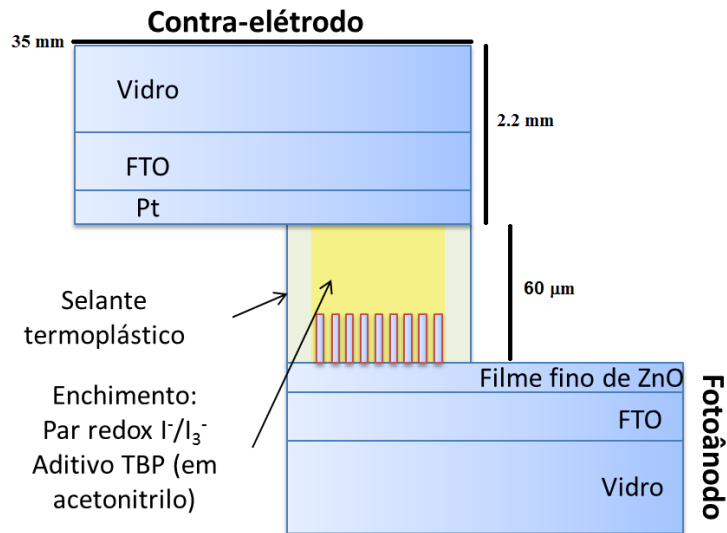


Figura 53: Esquema representativo da arquitetura de montagem de uma DSC.

5.2.2.1. Curvas características i-V

A figura 54 apresenta os resultados das curvas i-V das células preparadas. Esta técnica permite determinar a eficiência da célula, que é calculada a partir da tensão em circuito aberto, da corrente de curto-circuito, do fator de forma e da potência incidente.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_m \times I_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}}$$

Os mecanismos de recombinação também são avaliados com recurso a estas curvas e de uma forma mais detalhada através da espectroscopia de impedância para determinar o tempo de vida médio dos elétrons no ZnO.

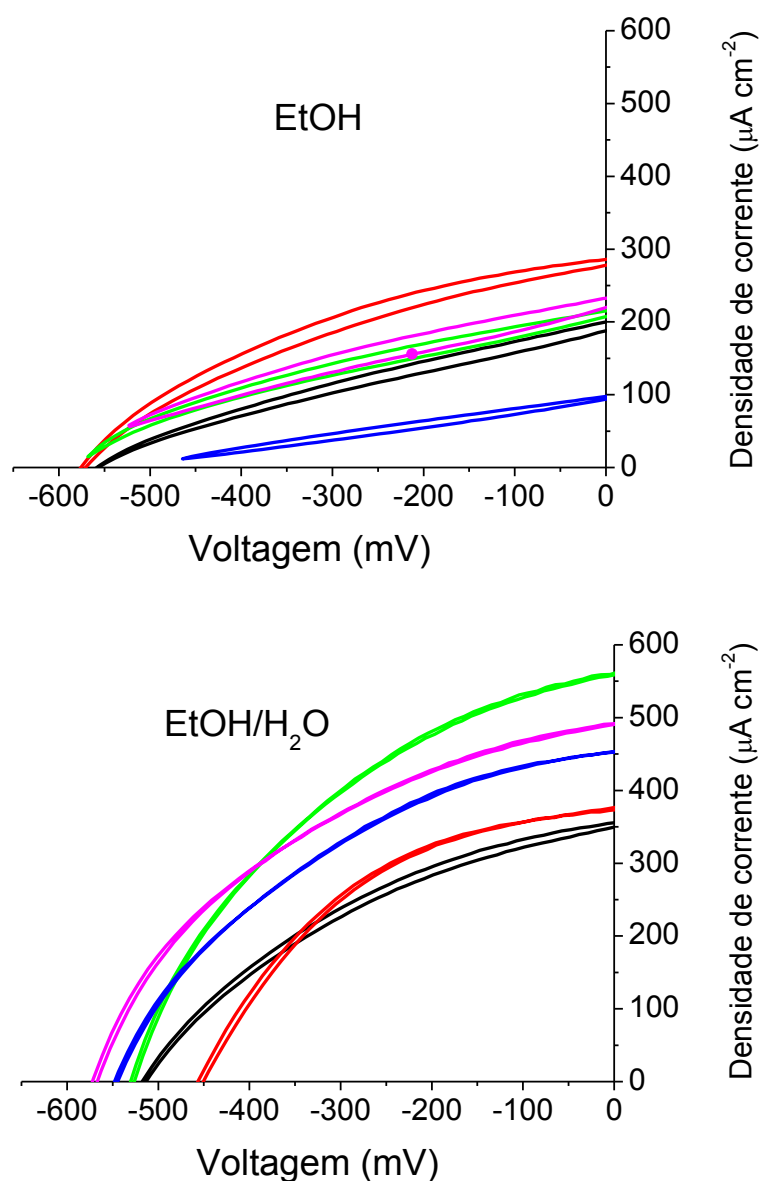


Figura 54: Curvas características i-V para as DSCs montadas com fotoânodos de ZnO sensibilizados em etanol e etanol/água.

Os resultados observados são surpreendentes tendo em conta que as células sensibilizadas em etanol/água apresentam correntes de curto-circuito mais elevadas, apesar de apresentarem uma cor menos intensa após sensibilização.

Nas condições de curto-circuito, a corrente produzida pela célula tem origem nos eletrões injetados pelo corante adsorvido à superfície do ZnO (fotocorrente). Portanto, é possível assumir, de uma maneira geral e assumindo que o processo de adsorção origina

uma monocamada, uma relação direta entre a quantidade de corante adsorvido e a corrente produzida pela célula em curto-circuito.

De uma maneira geral, os valores da voltagem de circuito aberto, V_{oc} , são da mesma ordem de grandeza para todas as células, 500-600 mV, independentemente do processo de sensibilização do fotoânodo (Tabela 13).

Tabela 13: Resumo dos parâmetros de célula V_{oc} , I_{sc} FF e eficiência determinados através das curvas i-V apresentadas na figura 54.

Célula		V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\mu A\ cm^{-2}$)	FF	η (%)	Média
Solvente	Cor da curva					
EtOH	Preto	-514	194	0.35	0.035	0.041 %
	Vermelho	-544	292	0.40	0.064	
	Verde	-517	220	0.39	0.044	
	Azul	-422	98.5	0.34	0.014	
	Magenta	-476	243	0.41	0.048	
EtOH/H ₂ O	Preto	-516	357	0.39	0.072	0.098 %
	Vermelho	-451	382	0.45	0.077	
	Verde	-531	566	0.40	0.122	
	Azul	-549	459	0.40	0.101	
	Magenta	-574	498	0.41	0.117	

No entanto, sabe-se que a formação de agregados de corante durante o processo de sensibilização pode ocorrer, principalmente nas interações com o ZnO, e influencia negativamente a corrente produzida pela célula pois as moléculas agregadas não participam na injeção de elétrons e podem até dificultar o processo^{64 65}. Logo, podemos supor que a cor mais intensa das amostras sensibilizadas tem origem nos agregados formados pelo corante durante o processo de sensibilização e essa ser a origem das baixas correntes observadas.

5.2.2.2. Resposta Espectral

Na figura 55 e 56 observam-se, respetivamente, a resposta espectral das DSCs com fotoânodos de ZnO sensibilizados nos banhos de N719 em etanol e etanol água. Tendo em conta a variabilidade esperada para este tipo de amostras podemos concluir que todas as amostras, independentemente do processo de sensibilização, apresentam valores de eficiência de conversão de fotões em corrente elétrica entre os 1.5 – 2.5 %.

Todos os espectros apresentam um pico à volta dos 510 nm, que corresponde ao pico de absorção do corante N719 na região do visível, confirmando a presença deste à superfície do ZnO eletrodepositado nas amostras utilizadas para a montagem das DSCs.

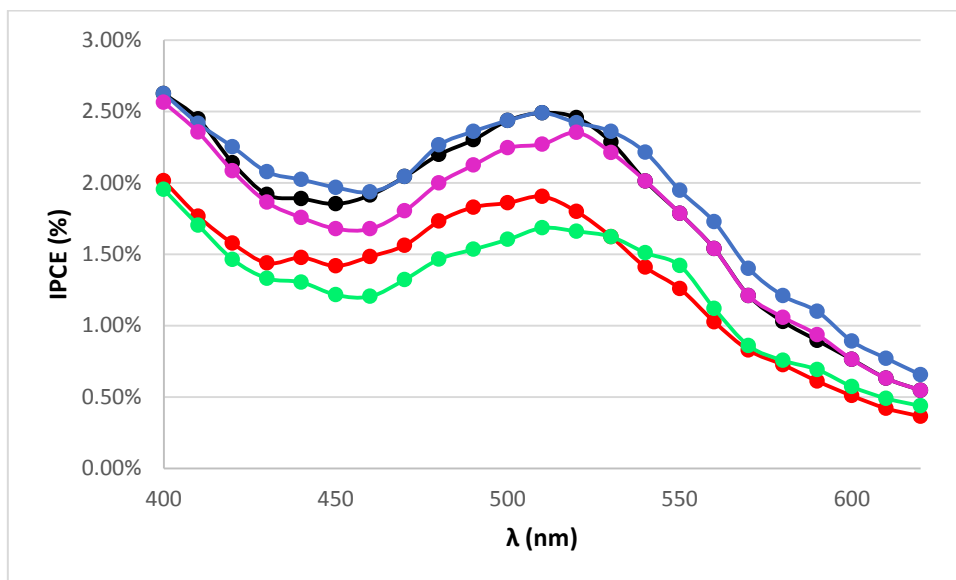


Figura 55: Resposta espectral das amostras de ZnO sensibilizadas em etanol.

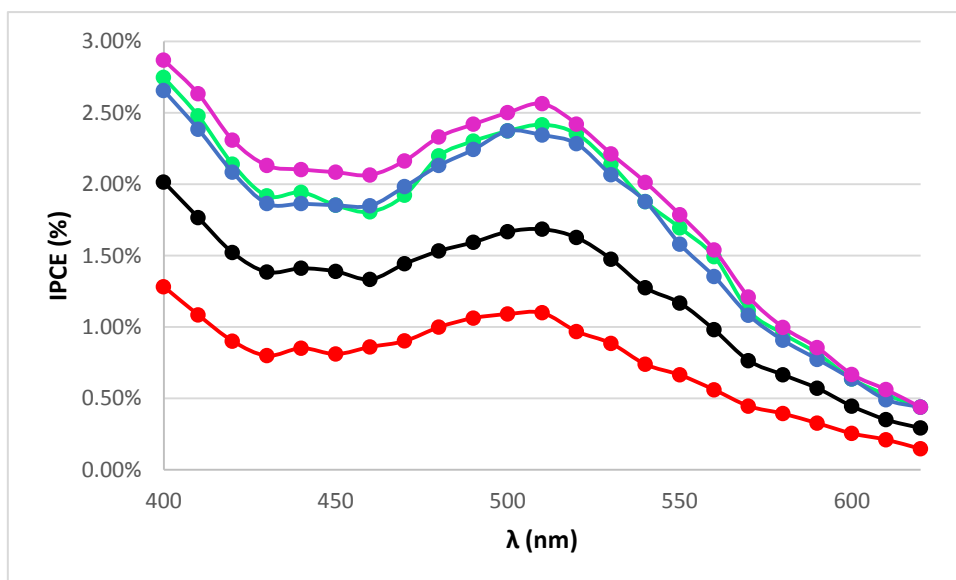


Figura 56: Resposta espectral das amostras de ZnO sensibilizadas em etanol/água.

A resposta obtida através desta técnica permite comparar a corrente produzida por uma célula em curto-circuito com a corrente produzida por um fotodíodo de referência, ao longo da variação do comprimento de onda da radiação que a ilumina.

Logo, apenas as moléculas de corante que estão adsorvidas e interagem com a superfície do ZnO contribuem para a fotocorrente medida.

Estes resultados vão ao encontro do concluído pela observação das curvas *i*-*V* que as amostras sensibilizadas num banho de etanol apresentam agregados de corante que se traduzem na cor mais intensa observada e nas correntes mais baixas produzidas por estas células.

5.2.2.3. Espectroscopia eletroquímica de impedância

A técnica de EIS foi utilizada para caracterizar a cinética dos processos envolvidos na conversão de energia por uma DSSC. Principalmente, o cálculo do tempo de vida média dos eletrões é um parâmetro que permite avaliar os processos de recombinação que ocorrem na célula.

A figura 57 apresenta a variação do tempo de vida médio com a voltagem aplicada na DSSC, determinado a partir dos dados de impedância (em anexo). O tempo de vida é calculado através do inverso da frequência. Este parâmetro mede o tempo médio em que um eletrão injetado no ZnO por uma molécula de corante permanece no material antes de sofrer um processo de recombinação que impede a sua entrada no circuito.

Os valores determinados para o ZnO preparado neste trabalho foram de 3 – 10 μ s, cerca de 100 vezes menores que os valores encontrados na literatura para o TiO₂¹⁶.

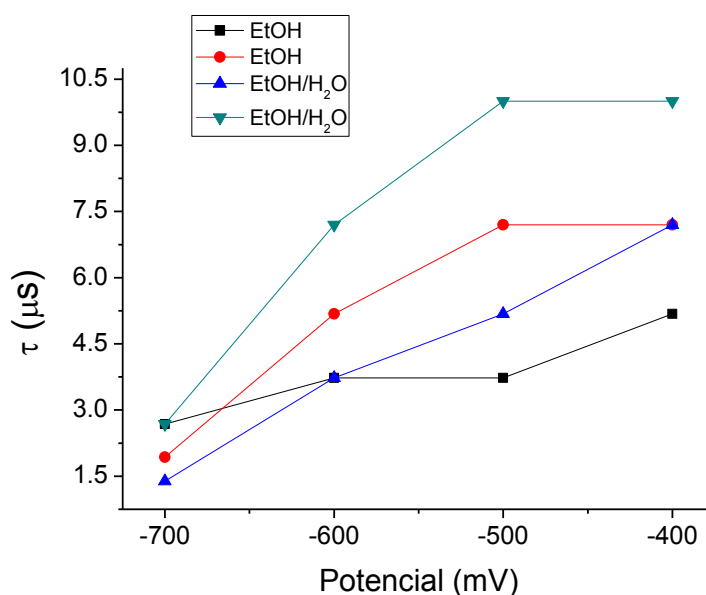


Figura 57: Variação do tempo de vida com a voltagem aplicada na DSSC.

Este parâmetro está diretamente relacionado com os valores de V_{oc} e com os processos de recombinação.

A variabilidade dos valores de V_{oc} observados explica os valores de tempo de vida determinados. Sendo que estes valores levam a concluir que após a injeção dos elétrons no ZnO, estes sofrem rapidamente recombinação que contribui para a diminuição das fotocorrentes produzidas pelas células pois estes elétrons não completam o circuito. A presença de defeitos estruturais na superfície do ZnO pode explicar este baixo tempo de vida.

Mais ainda, não se observam diferenças significativas nos valores determinados para as células que utilizam fotoânodos sensibilizados em etanol e etanol/água. Isto leva a crer que o processo de recombinação predominante não envolve o corante adsorvido à superfície mas ocorre diretamente com o eletrólito em solução.

5.3. Interação corante-solvente

De maneira a melhor compreender os processos e mecanismos que envolvem o processo de sensibilização e as diferenças observadas provenientes da adição da água no banho de sensibilização, foi realizado um estudo de solução para determinar a natureza

da interação entre o corante e o solvente e os seus efeitos nas interações corante-ZnO e solvente-ZnO.

Para isso, com recurso a técnicas espectrofotométricas, foram determinados os parâmetros de solvente de Kamlet-Taft: α (capacidade doação de pontes de hidrogénio), β (capacidade de aceitação de pontes de hidrogénio) e π^* (dipolaridade/polarizabilidade).

Recorreu-se a duas séries de solventes, representadas na tabela 14.

Tabela 14: Série de solventes e misturas de solventes utilizadas para estudar a inclusão da água no banho de sensibilização.

Série 1 (Solventes)	Série 2 (Inclusão da água)
Corante + EtOH puro	Corante + EtOH puro
Corante + EtOH/DMSO	Corante + EtOH/H ₂ O 1:2
Corante + EtOH/DMF	Corante + EtOH/H ₂ O 1:4
Corante + EtOH/2-BuOH	Corante + EtOH/H ₂ O 1:8
Corante + EtOH/Formamida	Corante + EtOH/H ₂ O 1:10
Corante + EtOH/Trietilamina	

A avaliação do comportamento do corante nos diferentes solventes e misturas de solventes apresentados nas séries é avaliado traçando espectros UV-Vis de absorção das diferentes misturas (Fig. 58).

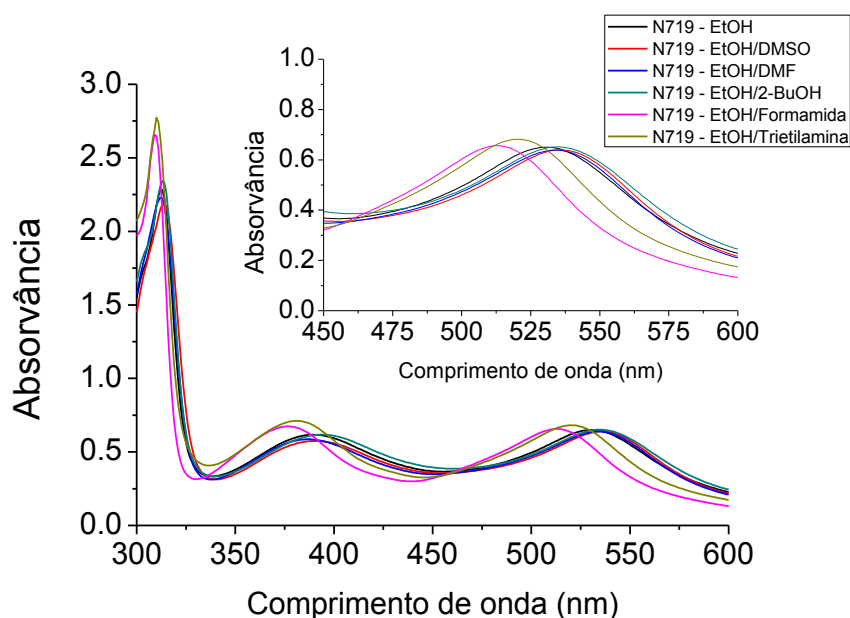


Figura 58: Espectros de UV-Vis da série de misturas de solvente 1.

A variação do comprimento de onda, λ , dos picos de absorção do corante nos diferentes meios é utilizada na determinação dos parâmetros de Kamlet-Taft já referidos. Na figura 59 podemos observar o parâmetro $\beta_{\text{médio}}$ que de acordo com os resultados apresenta a melhor correlação para as variações observadas nos λ_{pico} do corante nos diferentes meios.

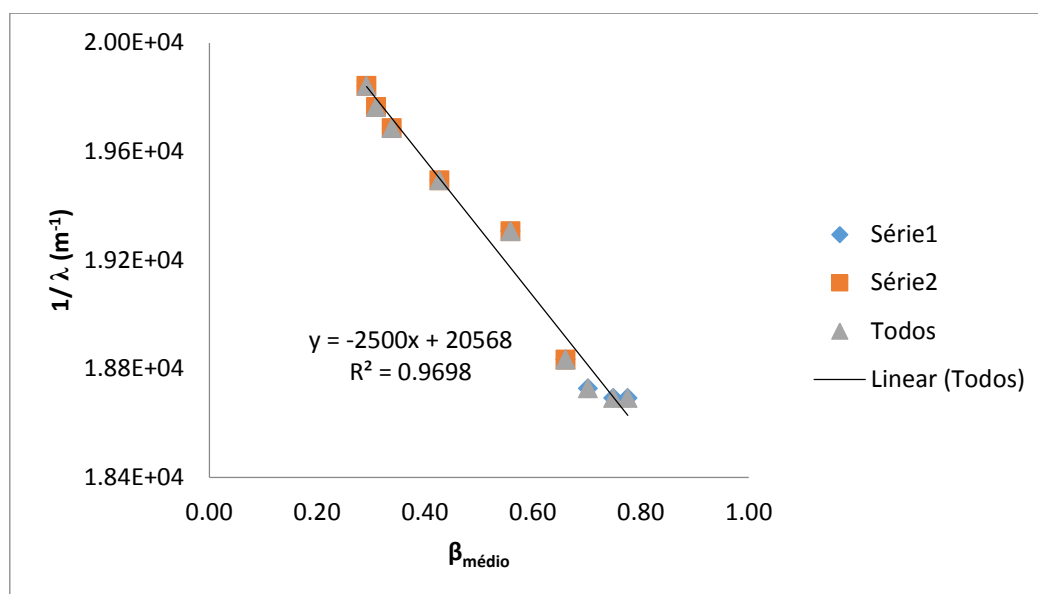


Figura 59: Correlação do parâmetro $\beta_{\text{médio}}$ para as séries de solventes estudadas.

Os resultados dos parâmetros de solvente mostram que quando se adiciona água à solução de corante, α começa por diminuir até 1:2 e depois aumenta e β diminui bastante face à solução base de etanol puro.

Se β diminui com o aumento de água na solução, isso significa que à medida que a quantidade de água aumenta, a mistura EtOH/H₂O diminui a sua capacidade para aceitar carga por ligações de hidrogénio por parte do soluto e complementarmente o soluto diminui a sua capacidade para doar carga por ligações de hidrogénio ao solvente.

Isto significa que com o aumento da quantidade de água, diminuem as interações corante-solvente, ficando o corante mais disponível para interagir com ele próprio (interações corante-corante) e as moléculas de solvente também mais disponíveis para interagir entre si (interações solvente-solvente).

Isto leva a crer que, por exclusão de partes, com o aumento de água na mistura EtOH/H₂O, o corante dissolvido também fica mais disponível para interagir com o

substrato. Isto vai ao encontro do encontrado na determinação dos valores de acidez de Bronstead para soluções de N719 em etanol e etanol/água (1:1):

$$\text{pH em H}_2\text{O} = 4.76$$

$$\text{pH do N719 em EtOH} = 5.75$$

$$\text{pH do N719 em EtOH/H}_2\text{O} = 4.13$$

A relação entre os valores de pH indica que na mistura EtOH/H₂O há mais desprotonação e, portanto, tendencialmente maior capacidade do corante se ligar à superfície carregada positivamente do eletrodo de ZnO através dos carboxilados.

6. Conclusões e perspectivas futuras

Neste trabalho, foram preparados fotoânodos de ZnO nanoestruturado, utilizando um método híbrido composto por duas etapas: inicialmente procedeu-se ao revestimento de substratos de FTO com um filme fino de ZnO produzido por pulverização catódica reativa e de seguida recorreu-se à técnica de eletrodeposição para proceder ao crescimento de nanoestruturas 1D de ZnO.

O filme de ZnO obtido por pulverização catódica seguido de tratamento térmico a 300 °C durante 3 h apresentou cristalinidade do tipo wurtzite e uma orientação preferencial segundo o plano vertical (002) e foi utilizado com sucesso como base para o crescimento por eletrodeposição de nanopilares ou nanorods de ZnO, favorecendo o crescimento axial nos NRs.

Foram exploradas algumas condições de deposição de maneira a explorar o efeito da espessura e das características óticas do filme fino de ZnO no processo de eletrodeposição.

A utilização de um filme fino compacto de ZnO produzido por pulverização catódica como base para a eletrodeposição foi uma inovação que permitiu obter NRs de diâmetro reduzido (≈ 40 nm) e elevada densidade numérica (≈ 150 NRs μm^2), o que leva ao aumento da área superficial de ZnO.

Foi possível, então, adaptar as condições de eletrodeposição de maneira a maximizar a área superficial de ZnO, um fator muito importante para a aplicação deste material em células solares sensibilizadas por corante (DSCs), já que o processo de adsorção do corante à superfície do ZnO é um passo determinante na eficiência de conversão energética da célula.

Este é, então, uma das maiores dificuldades tecnológicas que as DSCs de ZnO enfrentam: o processo de sensibilização. A maioria dos corantes comerciais foram desenhados para interagir com o TiO_2 , e apresentam algumas incompatibilidades de interação com o ZnO.

Neste trabalho foi explorado uma alternativa ao processo de sensibilização, que consistiu em incluir água no banho de sensibilização do corante. Isto preveniu a formação de agregados de corante e levou ao aumento das correntes produzidas pelas células, duplicando a sua eficiência.

O estudo da interação corante/solvente em solução através de métodos espectroscópicos permitiu associar parâmetros de solvente como a sua acidez de Bronstead e Lewis ao efeito na interação corante-ZnO.

Ainda que neste trabalho, tenhamos explorado alguns desafios tecnológicos associados ao uso de ZnO em DSCs, ainda existem perguntas por responder, sendo necessário continuar o trabalho de investigação para melhor compreender como todos os parâmetros de solvente afetam a sensibilização do ZnO.

A utilização da técnica de espectroscopia eletroquímica de impedância na caracterização foi importante e útil pois permitiu determinar o parâmetro tempo de vida que traduz o tempo médio que os eletrões permanecem no ZnO antes de sofrerem recombinação. Para o ZnO foi determinado um valor cerca de 100 vezes menor que o reportado para o TiO₂, o que significa que existem alguns desafios a ultrapassar na síntese do próprio material semiconductor, de maneira a diminuir os defeitos estruturais que induzam recombinação nas DSCs.

As DSCs são uma tecnologia promissora de conversão fotoeletroquímica de energia e o ZnO é um material promissor com propriedades vantajosas que pode ser uma alternativa viável, mais económica e mais versátil ao TiO₂.

7. Estimativa técnico-económica

A estimativa dos custos associados à realização deste trabalho foi efetuada tendo em conta os gastos fundamentais com a síntese e caracterização, não tendo sido considerados alguns custos como por exemplo, água e eletricidade. Na Tabela 7.1 encontra-se uma estimativa dos custos referentes aos reagentes utilizados nas diversas sínteses (não foi contabilizada a água destilada, etanol, acetona).

Tabela 15. Preços dos reagentes usados no trabalho e custos inerentes ao trabalho realizado.

Reagentes	Preço unitário / €	Quantidade usada (aprox.)	Total líquido / €
Nitrato de zinco hexahidratado, 500 g	42.00	10 g	0.84
Nitrato de potássio, 500 g	72.50	5 g	0.72
Ferricianeto de potássio, 50 g	33.60	460 mg	0.31
N719, 1 g	453.5	1 mg	0.45
Total (s / IVA)			2.32
c / IVA			2.85

No âmbito do sistema de gestão dos resíduos da FCUL todos os resíduos provenientes das sínteses realizadas foram armazenados em recipientes próprios para posterior recolha e tratamento por parte de uma entidade responsável pelo tratamento de resíduos, pelo que estes custos também não foram contabilizados.

Para além dos reagentes, este trabalho teve gastos relacionados com as diferentes técnicas de caracterização, que foram divididos em duas tabelas. Na tabela 7.2, apresentam-se os gastos efetuados com análises de SEM (aquisição de serviço fora da FCUL).

Tabela 16. Custo (c / IVA) associado à preparação e análise das amostras por SEM (aquisição de serviços ao exterior).

Serviços	Custos do serviço / €	Nº de ensaios	Total líquido / €
SEM	45,0 / h	5 h	225,0
	7,5 / amostra	30	

Na tabela 7.3 estão resumidos o custo associado à técnica de XRD, cujas medidas foram realizadas na FCUL. Nos custos associados à difração de raios-X foi considerado um valor que teve em conta o preço da ampola (5000 €) e o contrato de manutenção. Nestes cálculos não foi contabilizado o custo de amortização dos equipamentos.

Tabela 17. Custo (c / IVA) associado à técnica de DRX com equipamento da FCUL/ centros de investigação (custos com consumíveis).

Técnicas	Custo por dia / €	Tempo de aquisição por amostra / h	Nº de ensaios	Total líquido / €
XRD	30	1/3	40	17
Total				17

Contabilizando os gastos anteriormente referidos, este trabalho teve um custo aproximado de 245 €.

Bibliografia

1. Foster, R.; Ghassemi, M.; Cota, A., *Solar Energy: Renewable Energy and the Environment*. CRC Press: 2010.
2. Razykov, T. M.; Ferekides, C. S.; Morel, D.; Stefanakos, E.; Ullal, H. S.; Upadhyaya, H. M., Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. *Solar Energy* **2011**, 85 (8), 1580-1608.
3. IEA, Key World Energy Statistics 2013.
4. Abruña, H. D., Energy in the Age of Sustainability. *Journal of Chemical Education* **2013**, 90 (11), 1411-1413.
5. Lobato, K. Charge Transport and Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. University of Bath, 2007.
6. Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L. C.; Kloo, L.; Pettersson, H., Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews* **2010**, 110 (11), 6595-6663.
7. Juster, N. J., Conduction and semiconduction. *Journal of Chemical Education* **1963**, 40 (9), 489.
8. http://www.electronics-tutorials.ws/diode/diode_2.html PN Junction Theory, consultado a 20 de Setembro de 2014.
9. Bagnall, D. M.; Boreland, M., Photovoltaic technologies. *Energy Policy* **2008**, 36 (12), 4390-4396.
10. Risbridger, T. Aqueous Dye Sensitized Solar Cells. University of Bath, 2013.
11. Parida, B.; Iniyan, S.; Goic, R., A review of solar photovoltaic technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, 15 (3), 1625-1636.
12. Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D., Solar cell efficiency tables (version 40). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2012**, 20 (5), 606-614.

13. Avrutin, V.; Izyumskaya, N.; Morkoç, H., Semiconductor solar cells: Recent progress in terrestrial applications. *Superlattices and Microstructures* **2011**, 49 (4), 337-364.
14. O'Regan, B.; Gratzel, M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **1991**, 353 (6346), 737.
15. Raga, S. R.; Fabregat-Santiago, F., Temperature effects in dye-sensitized solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, 15 (7), 2328-2336.
16. Sequeira, S. Células Solares Sensibilizadas por novos Corantes Derivados de Cumarinas. Universidade de Lisboa, 2012.
17. Cameron, P. Studies of Dye Sensitized Solar Cells. University of Bath, 2004.
18. Zhang, Q.; Dandeneau, C. S.; Zhou, X.; Cao, G., ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Materials* **2009**, 21 (41), 4087-4108.
19. Baxter, J. B., Commercialization of dye sensitized solar cells: Present status and future research needs to improve efficiency, stability, and manufacturing. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2012**, 30 (2), 020801-19.
20. Bott, A. W., Electrochemistry of Semiconductors. *Current Separations* **1998**, 17 (3), 87.
21. Wold, A.; Dwight, K., *Solid State Chemistry: Synthesis, Structure, and Properties of Selected Oxides and Sulfides*. Chapman & Hall: 1993.
22. Janotti, A.; Van de Walle, C. G., Native point defects in ZnO. *Physical Review B* **2007**, 76 (16), 165202.
23. Turner, J. A., Energetics of the semiconductor-electrolyte interface. *Journal of Chemical Education* **1983**, 60 (4), 327.
24. Lefever, R. A., A summary of semiconductor and transistor theory. *Journal of Chemical Education* **1953**, 30 (11), 554.

25. Klingshirn, C., ZnO: Material, physics and applications. *Chemphyschem* **2007**, 8 (6), 782-803.
26. Xu, S.; Wang, Z., One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties. *Nano Research* **2011**, 4 (11), 1013-1098.
27. Djurisic, A. B.; Chen, X.; Leung, Y. H.; Man Ching Ng, A., ZnO nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22 (14), 6526-6535.
28. Xu, L.; Guo, Y.; Liao, Q.; Zhang, J.; Xu, D., Morphological Control of ZnO Nanostructures by Electrodeposition. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109 (28), 13519-13522.
29. Frade, T. Preparação e caracterização de nanomateriais para serem utilizados como fotocatalisadores no tratamento de águas contaminadas por medicamentos. Universidade de Lisboa, Lisboa, 2010.
30. Fahoume, M.; Maghfoul, O.; Aggour, M.; Hartiti, B.; Chraïbi, F.; Ennaoui, A., Growth and characterization of ZnO thin films prepared by electrodeposition technique. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, 90 (10), 1437-1444.
31. Lee, G. J.; Mi, S. K.; Oh, C. H.; Lee, Y.; Lim, H.; Cheong, H.; Nam, H. J.; Hwangbo, C. K.; Min, S. K.; Han, S. H., Effects of Seed Layers on Structural, Morphological, and Optical Properties of ZnO Nanorods. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2011**, 11 (1), 511-517.
32. Khajavi, M. R.; Blackwood, D. J.; Cabanero, G.; Tena-Zaera, R., New insight into growth mechanism of ZnO nanowires electrodeposited from nitrate-based solutions. *Electrochimica Acta* **2012**, 69, 181.
33. Silva, L. Desenvolvimento e Caracterização de Filmes de nano-compósitos de TiO₂/WO₃ pela técnica de pulverização catódica. Universidade Nova de Lisboa, 2012.
34. Leuven, U. o., X-ray diffraction (<https://fys.kuleuven.be/iks/nvsf/experimental-facilities/x-ray-diffraction-2013-bruker-d8-discover>), acessado a 20 de Janeiro de 2015.

35. Melendrez, M. F.; Hanks, K.; Leonard-Deepak, F.; Solis-Pomar, F.; Martinez-Guerra, E.; Perez-Tijerina, E.; Jose-Yacaman, M., Growth of aligned ZnO nanorods on transparent electrodes by hybrid methods. *Journal of Materials Science* **2012**, 47 (4), 2025-2032.
36. Sério, S.; Melo Jorge, M. E.; Maneira, M. J. P.; Nunes, Y., Influence of O₂ partial pressure on the growth of nanostructured anatase phase TiO₂ thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, 126 (1–2), 73-81.
37. Abrantes, L. M.; Correia, J. P.; Jin, G., The heterogeneous growth of P(3MeTh)—an ellipsometric study. *Electrochimica Acta* **2001**, 46 (26–27), 3993-3999.
38. Kissinger, P. T.; Heineman, W. R., Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education* **1983**, 60 (9), 702.
39. Mabbott, G. A., An introduction to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education* **1983**, 60 (9), 697.
40. Desilvestro, H., What Physical Factors Affect Current-Voltage Characteristics of Dye Solar Cells? *Dyesol Ltd Media* **2008**.
41. Thavasi, V.; Renugopalakrishnan, V.; Jose, R.; Ramakrishna, S., Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells. *Materials Science & Engineering R-Reports* **2009**, 63 (3), 81-99.
42. Listorti, A.; O'Regan, B.; Durrant, J. R., Electron Transfer Dynamics in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemistry of Materials* **2011**, 23 (15), 3381-3399.
43. Kamat, P. V.; Tvrđy, K.; Baker, D. R.; Radich, J. G., Beyond Photovoltaics: Semiconductor Nanoarchitectures for Liquid-Junction Solar Cells. *Chemical Reviews* **2010**, 110 (11), 6664-6688.
44. Bisquert, J.; Fabregat-Santiago, F., *Dye-Sensitized Solar Cells, Chapter 12: Impedance Spectroscopy: A General Introduction and Application to Dye-Sensitized Solar Cells*. CRC Press: 2010.

45. Rhee, S. W.; Kwon, W., Key technological elements in dye-sensitized solar cells (DSC). *Korean Journal of Chemical Engineering* **2011**, 28 (7), 1481-1494.
46. Adachi, M.; Sakamoto, M.; Jiu, J. T.; Ogata, Y.; Isoda, S., Determination of parameters of electron transport in dye-sensitized solar cells using electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110 (28), 13872-13880.
47. Sigma-Aldrich Physical Vapour Deposition (<http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=108832720>), acessado a 21 de Janeiro de 2015.
48. Suche, M.; Christoulakis, S.; Katharakis, M.; Katsarakis, N.; Kiriakidis, G., Surface characterization of ZnO transparent thin films. *Journal of Physics: Conference Series* **2005**, 10 (1), 147.
49. Rhee, S. W.; Choi, H. W., Influence of RF Magnetron Sputtering Condition on the ZnO Passivating Layer for Dye-Sensitized Solar Cells. *Transactions on Electrical and Electronic Materials* **2013**, 14 (2), 86.
50. Youssef, S.; Combette, P.; Podlecki, J.; Asmar, R. A.; Foucaran, A., Structural and Optical Characterization of ZnO Thin Films Deposited by Reactive rf Magnetron Sputtering. *Crystal Growth & Design* **2008**, 9 (2), 1088-1094.
51. <http://www.mtixtl.com/fto-257522tec15-25.aspx>. (accessed 15 de Janeiro de 2014).
52. Yang, L.; Duponchel, B.; Cousin, R.; Gennequin, C.; Leroy, G.; Gest, J.; Carru, J. C., Structure, morphology and electrical characterizations of direct current sputtered ZnO thin films. *Thin Solid Films* **2012**, 520 (14), 4712-4716.
53. Varghese, O. K.; Paulose, M.; Grimes, C. A., Long vertically aligned titania nanotubes on transparent conducting oxide for highly efficient solar cells. *Nat Nano* **2009**, 4 (9), 592-597.
54. Liu, C.; Xu, Z.; Zhang, Y.; Fu, J.; Zang, S.; Zuo, Y., Effect of annealing temperature on properties of ZnO:Al thin films prepared by pulsed DC reactive magnetron sputtering. *Materials Letters* **2015**, 139 (0), 279-283.

55. Husna, J.; Aliyu, M. M.; Islam, M. A.; Chelvanathan, P.; Hamzah, N. R.; Hossain, M. S.; Karim, M. R.; Amin, N., Influence of Annealing Temperature on the Properties of ZnO Thin Films Grown by Sputtering. *Energy Procedia* **2012**, 25 (0), 55-61.
56. Wang, Z. W.; Zang, H.; Ren, L. Y., Influence of annealing temperature on structural, electrical and optical properties of undoped zinc oxide thin films. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* **2014**, 25 (12), 5422-5427.
57. Entradas, T.; Cabrita, J. F.; Dalui, S.; Nunes, M. R.; Monteiro, O. C.; Silvestre, A. J., Synthesis of sub-5 nm Co-doped SnO₂ nanoparticles and their structural, microstructural, optical and photocatalytic properties. *Materials Chemistry and Physics* **2014**, 147 (3), 563-571.
58. Cui, J.; Gibson, U. J., Enhanced Nucleation, Growth Rate, and Dopant Incorporation in ZnO Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109 (46), 22074-22077.
59. Gómez-Ortíz, N. M.; Idígoras, J.; Guillén, E.; Hernández, A.; Sastre-Santos, A.; Fernández-Lázaro, F.; Anta, J. A.; Oskam, G., Influence of dye chemistry and electrolyte solution on interfacial processes at nanostructured ZnO in dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2013**, 264 (0), 26-33.
60. Ganesh, T.; Nguyen, H. M.; Mane, R. S.; Kim, N.; Shinde, D. V.; Bhande, S. S.; Naushad, M.; Hui, K. N.; Han, S. H., Promising ZnO-based DSSC performance using HMP molecular dyes of high extinction coefficients. *Dalton Transactions* **2014**, 43 (29), 11305-11308.
61. Scholin, R.; Quintana, M.; Johansson, E. M. J.; Hahlin, M.; Marinado, T.; Hagfeldt, A.; Rensmo, H., Preventing Dye Aggregation on ZnO by Adding Water in the Dye-Sensitization Process. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115 (39), 19274-19279.
62. Desilvestro, H.; Hebling, Y. Ruthenium-based dyes for Dye Solar Cells (<http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/organic-electronics/dye-solar-cells.html>).

63. Pereira, R.; Marchesi, L. F.; Freitas, R. G.; Matos, R.; Pereira, E. C., A low-cost platinum film deposited direct on glass substrate for electrochemical counter electrodes. *Journal of Power Sources* **2013**, 232 (0), 254-257.
64. Nepomnyashchii, A. B.; Parkinson, B. A., Influence of the Aggregation of a Carbazole Thiophene Cyanoacrylate Sensitizer on Sensitized Photocurrents on ZnO Single Crystals. *Langmuir* **2013**, 29 (30), 9362-9368.
65. Sakuragi, Y.; Wang, X. F.; Miura, H.; Matsui, M.; Yoshida, T., Aggregation of indoline dyes as sensitizers for ZnO solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2010**, 216 (1), 1-7.

Anexos

- Microscopia eletrônica de varrimento

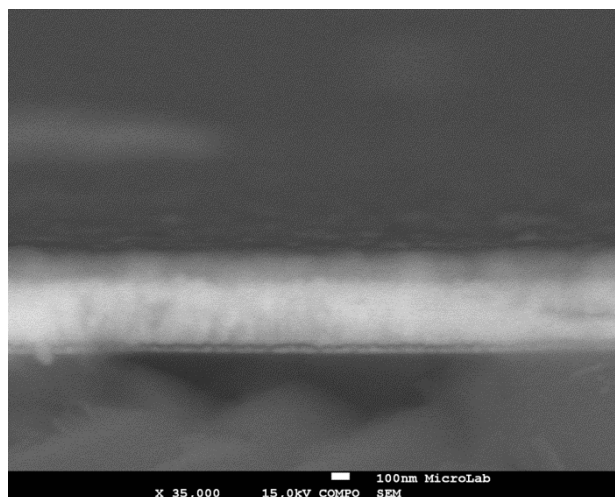


Figura 60: Imagem de SEM do perfil de uma amostra de FTO/ZnO A.

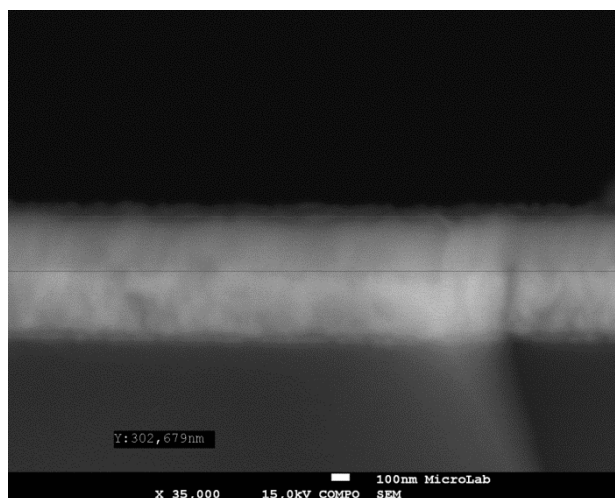


Figura 61: Imagem de SEM do perfil de uma amostra de FTO/ZnO B.

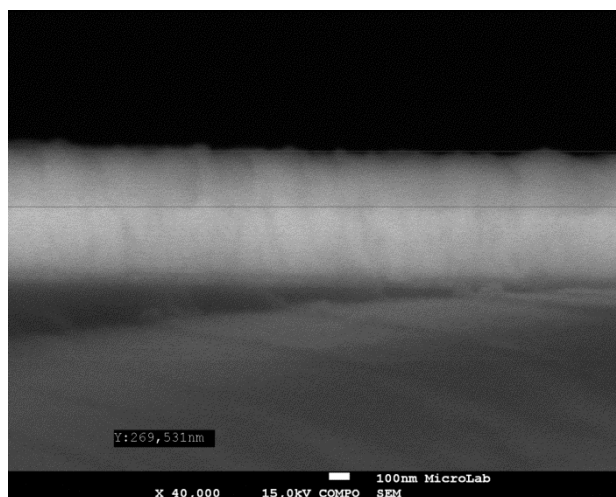


Figura 62: Imagem de SEM do perfil de uma amostra de FTO/ZnO C.

- Espectroscopia eletroquímica de impedância

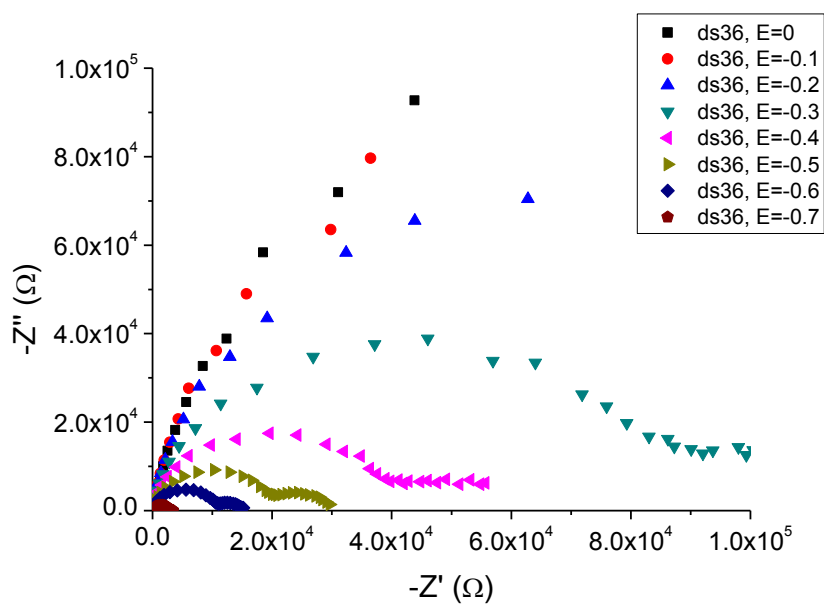


Figura 63: Representação de Nyquist dos dados de impedância da célula ds36 (sensibilizada em EtOH).

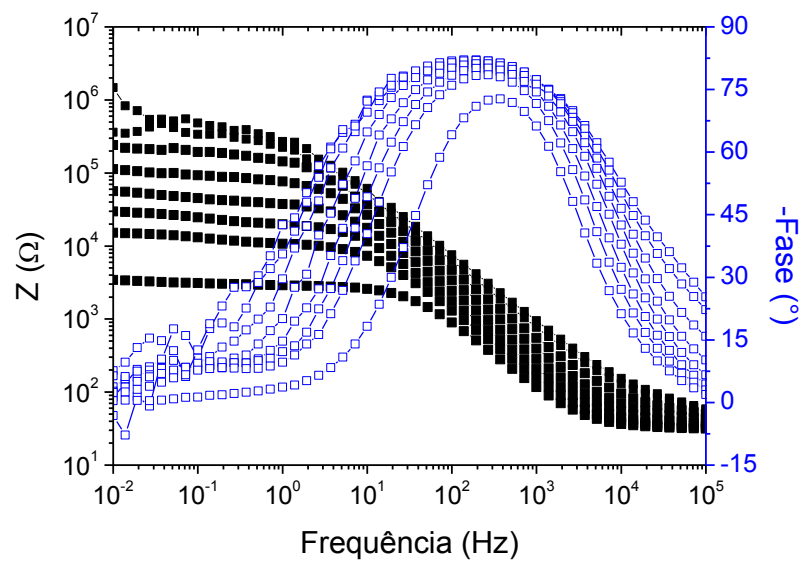


Figura 64: Representação de Nyquist dos dados de impedância da célula ds36 (sensibilizada em EtOH)